



Politechnika Koszalińska

WYDZIAŁ MECHANICZNY

Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. (+48) 94 342-78-81, (+48) 94 347-83-99, fax. (+48) 94 342-67-53, (+48) 94 347-83-92

Dr hab. inż. Krzysztof Rokosz, Prof. nzw. PK

Zespół Badawczo-Dydaktyczny Bioinżynierii i Elektrochemii Powierzchni

Katedra Inżynierii Systemów Technicznych i Informatycznych

Wydział Mechaniczny, Politechnika Koszalińska

ul. Raławicka 15-17, PL 75-620 Koszalin

tel. 94 3478 354, e-mail: rokosz@tu.koszalin.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgra inż. Michała Bartmańskiego

**pt. "WYTWARZANIE POWŁOK HYDROKSYAPATYTOWYCH Z OSŁONĄ
BIOLOGICZNĄ NA STOPIE TYTANU"**

Podstawę opracowania recenzji stanowi pismo Dziekana Wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej prof. dr hab. inż. Dariusza Mikieliewicza z dnia 15 listopada 2018. Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pod tytułem "Wytwarzanie powłok hydroksyapatytowych z osłoną biologiczną na stopie tytanu" przygotowana przez mgra inż. Michała Bartmańskiego. Promotorem rozprawy doktorskiej jest prof. dr hab. inż. Andrzej Zieliński oraz promotorem pomocniczym dr hab. inż. Beata Świczko-Żurek.

Zastosowanie biomateriałów w rekonstrukcji kości w obecnym czasie jest coraz bardziej powszechne. Zastosowanie nowych biomateriałów lub obróbka tych istniejących ma na celu przede wszystkim zwiększenie ich biokompatybilności i zmniejszenie ryzyka reoperacji, a co za tym idzie zwiększenie komfortu życia potencjalnego pacjenta. Należy jednakże zauważyć, że obecnie wytwarzane powłoki

hydroksyapatytowe na podłożach z tytanu i z jego stopów nadal nie gwarantują między innymi braku zjawiska metalozy, czy też dobrej osteointegracji. Natomiast najczęściej charakteryzują się one dużą grubością i słabą adhezją do podłoża oraz brakiem właściwości bakteriobójczych, co jest powodem ciągłych prac nad ich udoskonaleniem, czym zajął się również Autor dysertacji.

W ocenianej rozprawie doktorskiej podjęto się zadania wytworzenia oraz kompleksowej charakterystyki bioaktywnej i bakteriobójczej powłoki nanohydroksyapatytowej zawierającej równocześnie nanosrebro i nanomiedź na powierzchni stopu tytanu Ti-13Zr-13Nb, co zrealizowano z pełnym sukcesem.

Przygotowana rozprawa doktorska o objętości 135 stron, zawierająca 114 rysunków i 25 tabel została podzielona na osiem rozdziałów poprzedzonych streszczeniem w języku polskim i angielskim, wykazem ważniejszych skrótów i oznaczeń oraz stosownymi oświadczeniami Autora dysertacji. Pracę podzielono dodatkowo na część teoretyczną, do której zaliczono rozdziały od pierwszego do trzeciego oraz na badawczą składającą się z rozdziałów od czwartego do ósmego. Pracę zakończono 197 pozycjami literaturowymi, które zostały poprawnie zacytowane w dysertacji oraz spisem rysunków, fotografii i tabel.

W rozdziale pierwszym opisano zarówno krótki rys historyczny dotyczący biomateriałów metalowych używanych najczęściej do rekonstrukcji stawów biodrowych, kolanowych, barkowych oraz implantacji stomatologicznych, jak i materiały stosowane w implantacji z podziałem na stale nierdzewne, stopy na osnowie kobaltu, stopy magnezu, stopy z pamięcią kształtu, tytan i jego stopy, materiały polimerowe, ceramiczne, węglowe i kompozytowe. Dodatkowo bardzo szczegółowo opisano środowisko (organizm ludzki) i warunki eksploatacyjne implantów (odporność na zginanie i ściskanie, odporność korozyjną, odporność na ścieranie). Natomiast w rozdziale drugim opisano metody modyfikacji powierzchni implantów, które zostały podzielone na modyfikacje morfologiczne i fizykochemiczne (mechaniczne: piaskowanie, szlifowanie i polerowanie mechaniczne; chemiczne: anodowanie, azotowanie, trawienie) oraz biochemiczne (powłoki fosforanów wapnia,

powłoki HAp i nanoHAp, bioaktywne i biodegradowalne hydrożele, aktywne antybakteryjne cząstki, nośniki leków). Kolejno opisano szczegółowo rodzaje powłok HAp i nanoHAp i z ich wybranymi właściwościami, takimi jak: gęstość, temperatura topnienia, ciepło właściwe, rozszerzalność cieplna, współczynnik Poissona, moduł Younga, wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, wytrzymałość na rozciąganie. Pokazano również szereg metod wykorzystywanych do wytwarzania powłok HAp i nanoHAp z szczegółowym opisem metody elektroforetycznego osadzania w układzie dwuelektrodowym oraz wskazano na możliwość wytworzenia kompozytowych powłok na bazie HAp z osłoną biologiczną. W rozdziale trzecim zaprezentowano możliwość zastosowania srebra i nanosrebra, jak i miedzi i nanomiedzi w aplikacjach medycznych z uwzględnieniem ryzyka wywołania przez te pierwiastki efektów uczuleniowo-chorobowych. W tym rozdziale na stronie 43 jest brak dodatkowego opisu oznaczeń na rysunku 19 (A, B, C, D), który jest jednakże intuicyjnie zrozumiały z kontekstu prowadzonych rozważań przez Doktoranta.

Kolejne rozdziały (4-8) zaliczono do części badawczej i opisano w nich tezę, cel i program zrealizowanej pracy doktorskiej (rozdział czwarty) oraz metodykę badawczą (rozdział piąty), w której uwzględniono opis materiałów użytych do przeprowadzonych eksperymentów, opis stanowisk do osadzania elektroforetycznego, obróbki termicznej, jak i do charakterystyki otrzymanych powierzchni (SEM/EDS, AFM, ASA, XRD, badania korozyjne, nanotwardość, nanoscratch test, kąta zwilżania, szybkości uwalniania nanosrebra i nanomiedzi, badania bakteryjne). W rozdziale szóstym na 51 stronach zaprezentowano wyniki wraz z ich poprawnymi interpretacjami. Należy zaznaczyć, że Doktorant poprawnie dobrał komplementarne techniki pomiarowe dając czytelnikowi jednoznaczne odpowiedzi na pojawiające się podczas czytania dysertacji pytania, co oceniam na ocenę celującą. Jednakże rysunki 79-90, mogłyby mieć gęstsza siatkę, co dałoby czytelnikowi większą możliwość analizy wyników i przez to większy komfort czytania pracy, co może być wybaczone ze względu na zamieszczone w tabelach 22 i 23 z dane pomiarowe.

W rozdziale siódmy Doktorant przeprowadza merytoryczną dyskusję wyników, w której opisuje determinanty procesu tworzenia, budowy i właściwości powłok nanoHAp z dodatkiem nanosrebra i/lub nanomiedzi oraz ich bioaktywność i właściwości biobójcze. Praca jest podsumowana dziewięcioma wnioskami, co stanowi jednostronicowy rozdział ósmy. Jednakże należy zaznaczyć, że zaprezentowane wnioski są bardzo dobrze przemyślane i trafnie sformułowane.

Moim zdaniem treść rozprawy stanowi zamkniętą całość, a postawione cele zostały w pełni zrealizowane. Rozprawa jest napisana poprawnym technicznie językiem i posiada starannie opracowaną szatę graficzną oraz stojącą na bardzo wysokim poziomie dokumentację z badań własnych. Według mnie przedstawiona rozprawa doktorska jest bardzo wartościowa i na pewno stanowi podstawę do dalszych badań naukowych zarówno dla Doktoranta jak i innych badaczy.

Reasumując należy zaznaczyć, że do istotnych osiągnięć Doktoranta należą:

- Wykazanie, że metoda elektroforetyczna pozwala na wytworzenie powłok nanohydroksyapatytowych z nanosrebrem i nanomiedzią na stopie tytanu Ti-13Zr-13Nb.
- Wykazanie, że właściwości uzyskanych nowych powłok istotnie zależą od zawartości nanometali w zawieszynie, napięcia wytwarzania oraz czasu osadzania.
- Wykazanie, że zbyt duże nanocząstki lub ich zbyt duże stężenie w roztworze zaburzają proces ich migracji do wytworzonej powłoki i powodują spadek jej homogeniczności.
- Wykazanie, że dodatek nanomiedzi przeciwdziała propagacji pęknięć powstających w wyniku naprężeni cieplnych po obróbce.
- Wykazanie, że zwiększenie czasu osadzania powłok nanoHAp powoduje możliwość osadzania większych cząstek w powłoce, a małych pomiędzy aglomeratami na powierzchni tytanu.

- Wykazanie, że wzrost napięcia i czasu osadzania powoduje wzrost chropowatości powłoki, a co za tym idzie zwiększenie biokompatybilności.
- Wykazanie, że grubość wzrasta ze wzrostem napięcia oraz stężenia proszku nanoHAp w elektrolicie.
- Wykazanie, że odporność korozyjna powłok nanoHAp wytworzonych na stopie Ti-13Zr-13Nb nie pogarsza się znacznie w stosunku do stopu bez powłoki.
- Wykazanie, że większe upakowanie nanocząstek w powłoce powoduje jej lepsze przyleganie do podłoża, co wyjaśniono spadkiem porowatości powłoki oraz wzrostem jej homogeniczności.
- Wykazanie, że wzrost porowatości struktury i obecność nanocząstek powoduje spadek kąta zwilżania.
- Wykazanie, że powłoki nanoHAp z nanosrebrem oraz nanomiedzią wykazują antybakteryjny charakter zapobiegając powstawaniu na nich biofilmu.

Na wyróżnienie zasługuje również osiągnięcie, którym jest współautorstwo dziewięciu publikacji naukowych, zaprezentowanych poniżej, które są opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych, co jest wynikiem wyróżniającym i ponadprzeciętnym.

1. Radtke A., Ehlert M., Grodzicka M., Muził T., Szkodo M., **Bartmanski M.**, Piszczek P.: Studies on silver ions releasing processes and mechanical properties of surface-modified titanium alloy implants, INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES (2018) – preprint zaakceptowany do druku
2. **Bartmanski M.**, Zielinski A., Majkowska - Marzec B., G. Strugała G.: Effects of solution composition and electrophoretic deposition voltage on various properties of nanohydroxyapatite coatings on the Ti13Zr13Nb alloy, CERAMICS INTERNATIONAL 44 (2018) 19236-19246.
3. Rogala-Wielgus D., Majkowska-Marzec B., **Bartmański M.**: Wpływ stopowania laserowego z użyciem nanorurek węglowych stopu Ti13Nb13Zr do zastosowań biomedycznych na jego wybrane własności mechaniczne, PRZEGLĄD SPAWALNICTWA 90 (2018) 18-23.
4. **Bartmanski M.**: The properties of nanosilver – doped Nanohydroxyapatite Coating on the Ti13Zr13Nb alloy. ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE vol. 17, no. 2 (52) (2017) 18-28.

5. **Bartmanski M.**, Cieslik B., Glodowska J., Kalka P., Pawlowski L., Pieper M., Zielinski A.: Electrophoretic deposition (EPD) of nanohydroxyapatite - nanosilver coatings on Ti13Zr13Nb alloy, CERAMICS INTERNATIONAL 43 (2017) 11820-11829.
6. **Bartmanski M.**, Berk A., Wójcik A.: The determinants of morphology and properties of the nanohydroxyapatite coatings deposited on the Ti13Zr13Nb alloy by electrophoretic deposition technique. ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE vol. 16, no. 3 (49) (2016) 56-64.
7. Świeczko-Żurek B., **Bartmanski M.**: Investigations of titanium implants covered with hydroxyapatite layer. ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE vol. 16, no. 2 (48) (2016) 78-87.
8. **Bartmanski M.**, Swieczko - Zurek B., Zielinski A.: Influence of Staphylococcus bacteria adhesion on the degradation of the Ti-6Al-4V alloy. SYLWAN vol. 159, issue. 6 (2015).
9. **Bartmanski M.**, Świeczko - Żurek B.: Project of hip joint endoprosthesis for an individual patient with materials selection. ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE vol. 15, no. 1 (43) (2015) 28-34.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona do recenzji praca doktorska "Wytwarzanie powłok hydroksyapatytowych z osłoną biologiczną na stopie tytanu" przygotowana przez mgr inż. Michała Bartmańskiego spełnia w mojej opinii wymogi ustawy „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki”, w związku z czym wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej. Chciałbym jednocześnie zaznaczyć, że złożoność rozwiązanego problemu naukowego, szeroki, dobrze zaplanowany zakres badań, rzetelność w jego realizacji oraz liczący się dorobek naukowy są podstawą do wyróżnienia tej pracy.

POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA
WYDZIAŁ MECHANICZNY
75-620 Koszalin, ul. Racławicka 15-17
tel. 94 347 84 37, fax 94 342 67 53

Rokosz K.

Koszalin, 10.11.2018

Dr hab. inż. Krzysztof Rokosz, Prof. nzw. PK



Politechnika Koszalińska

WYDZIAŁ MECHANICZNY

Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. (+48) 94 342-78-81, (+48) 94 347-83-99, fax. (+48) 94 342-67-53, (+48) 94 347-83-92

Dr hab. inż. Krzysztof Rokosz, Prof. nzw. PK

Zespół Badawczo-Dydaktyczny Bioinżynierii i Elektrochemii Powierzchni

Katedra Inżynierii Systemów Technicznych i Informatycznych

Wydział Mechaniczny, Politechnika Koszalińska

ul. Raławicka 15-17, PL 75-620 Koszalin

tel. 94 3478 354, e-mail: rokosz@tu.koszalin.pl

WNIOSEK O WYRÓŻNIENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Michała Bartmańskiego

**pt. "WYTWARZANIE POWŁOK HYDROKSYAPATYTOWYCH Z OSŁONĄ
BIOLOGICZNĄ NA STOPIE TYTANU"**

Na podstawie analizy rozprawy doktorskiej pod tytułem "Wytwarzanie powłok hydroksyapatytowych z osłoną biologiczną na stopie tytanu" przygotowanej przez mgr inż. Michała Bartmańskiego pod opieką prof. dr hab. inż. Andrzej Zieliński oraz promotora pomocniczego dr hab. inż. Beata Świeczko-Żurek wnioskuję o jej wyróżnienie. Zarówno wykonane badania eksperymentalne, jak i przemyslenia przedstawione w pracy wskazują na dojrzałość naukową Doktoranta. Jednocześnie jego całkowity dorobek naukowy jest bardzo dobrze ukierunkowany i wskazuje na wyraźnie ukształtowany obszar zainteresowań naukowych. Można jednoznacznie stwierdzić, że mgr inż. Michał Bartmański jest bardzo wartościowym członkiem społeczności akademickiej Wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej, o ukształtowanej i dojrzałej osobowości, aktywnej w płaszczyźnie naukowej.

Rokosz K.

POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA
WYDZIAŁ MECHANICZNY
75-620 Koszalin, ul. Raławicka 15-17
tel. 94 347 84 37, fax 94 342 67 53