



3216

Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Laboratorium Badania Materiałów

dr hab. inż., prof. PŚ  
Grzegorz Chladek

Gliwice, 20.09.2023 r.

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej Pana lek dent. Piotra Skrzypka pod tytułem  
„Ocena wybranych właściwości materiałów kompozytowych typu flow  
modyfikowanych hydroksyapatytem” zrealizowanej pod opieką Pana promotora  
prof. dr hab. n. med. Jerzego Sokołowskiego opracowana na zlecenie Rady Nauk  
Medycznych Uniwersytetu Medycznego w Łodzi**

Materiały kompozytowe stosowane w stomatologii do bezpośredniego wypełniania ubytków można bez wątpienia uznać za jedną z najpowszechniej stosowanych grup biomateriałów. Rozwiązania te dzięki swoim niewątpliwym zaletom aplikacyjnym, estetycznym i relatywnie dobrym innym cechom klinicznym mają dominującą pozycję na rynku. Opracowano szereg typów kompozytów znacznie różniących się od siebie podstawowymi właściwościami fizykochemicznymi, co pozwala świadomie, w oparciu o obiektywne kryteria planować leczenie z ich zastosowaniem. Kompozyty nie są wolne od wad, ale biorąc pod uwagę ich wszechstronność oraz gigantyczne wręcz możliwości podejmowania prób modulowania cech użytkowych przez modyfikację składu chemicznego i morfologii, grupa ta jest uznawana za nader perspektywiczną i interesującą z naukowego punktu widzenia. Światłoutwardzalne materiały kompozytowe typu Flow charakteryzują się płyną konsystencją (niską lepkością) i są chętnie wykorzystywane na przykład do szybkiego wypełniania ubytków, wykonania pierwszej warstwy wypełnienia, naprawy wypełnień czy wypełniania małych/płytkich ubytków. Obecnie dostępna gama materiałów tego typu jest szeroka, aczkolwiek dostrzegalną jest, podobnie jak w przypadku innych kompozytów, konieczność ich rozwoju przez nadanie dodatkowych, korzystniejszych cech biofunkcjonalnych, takich jak zdolność do wspomagania procesu remineralizacji tkanek zęba. W nurt prac badawczych zmierzających do rozwiązania tego problemu wpisuje się przedstawiona do oceny dysertacja naukowa pt. „Ocena wybranych właściwości materiałów kompozytowych typu flow modyfikowanych hydroksyapatytem”. Podjęty temat uważam za mieszczący się w najnowszych trendach rozwojowych materiałów będących przedmiotem zainteresowania Doktoranta i jest on szczególnie istotny z klinicznego punktu widzenia.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Śląska  
Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Laboratorium Badania Materiałów  
ul. Konarskiego 18a, pok. 357 44-100 Gliwice  
+48 32 237 29.07 / +48 603 498 128  
grzegorz.chladek@polsl.pl  
NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056



Przedstawiona do oceny rozprawa opracowana została w klasycznej formie i liczy 126 stron. Otwiera ją dwustronicowy wstęp poprzedzający przegląd piśmiennictwa (str. od 8 do 37), następnie zaprezentowano cel rozprawy (str. od 38), materiały i metody badawcze (str. od 39 do 47) oraz wyniki badań własnych (str. 48-89). Merytoryczną część wieńczą omówienie i dyskusja wyników (str. od 90 do 100) oraz wnioski (str. 101). Pozostałe części to kolejno streszczenia (polskie i angielskie), spisy piśmiennictwa (184 pozycje), tabel i rycin. Proporcje objętościowe części literaturowej, metodycznej, wynikowej i dyskusyjnej uważam za wzorcowe. Układ w pełni spełnia wymagania redakcyjne oraz merytoryczne stawiane dysertacjom realizowanym w formie rozprawy.

Przegląd piśmiennictwa został oparty o 156 pozycji literaturowych, przy czym są to w przytłaczającej mierze anglojęzyczne prace badawcze spośród których znaczna część została opublikowana w ostatnim dziesięcioleciu co sprawia, że przegląd literatury w bardzo dobry sposób ukazuje najnowsze osiągnięcia w omawianym obszarze. Pierwszą część przeglądu literaturowego poświęcono budowie i składowi chemicznemu materiałów kompozytowych stosowanych do wypełnień bezpośrednich omawiając kolejno skład monomerowej fazy organicznej, stosowane wypełniacze, związki sprzęgające oraz finalnie pozostałe składniki determinujące podstawowe właściwości funkcjonalne. Zwrócić uwagę muszę na zdanie otwierające przegląd literatury, bowiem wprowadza one czytelnika w błąd: stosowane w stomatologii kompozyty nie należą do polimerów konstrukcyjnych skoro są kompozytami, a do materiałów konstrukcyjnych. Zwięzły sposób prezentacji wiedzy w tej części pracy jest właściwy z punktu widzenia tematyki i wystarczający dla przedstawienia podstaw dotyczących omawianych zagadnień. Relatywnie dużo uwagi poświęcono natomiast zastosowaniu środków sprzęgających i ich wpływowi na finalne właściwości kompozytów oraz roli związków dodatkowych wprowadzanych do kompozytów jak inicjatory czy inhibitory, wskazując korzyści i wady stosowania poszczególnych substratów. Powołanie się w tej części na pogładową pozycję literaturową *Santerre, J. P., Shajii, L. & Leung, B. W. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. Critical Reviews in Oral Biology and Medicine 12, (2001)* w zakresie omawiania związku proporcji kamforchinonu i DMAEMA ze stopniem konwersji zamiast sięgnięcia do źródłowej pracy badawczej okazało błędne, bowiem ta ostatnia została w rzeczonym opracowaniu mylnie zacytowana. Autorzy pierwotnego dzieła piszą o proporcji molowej, nie o stosunku wagowym i jednocześnie proporcja kamforchinonu i DMAEMA jest jak 1:3, nie 3:1. Opis składników materiałów kompozytowych wieńczy w pełni zasadne stwierdzenie dotyczące potrzeby poszukiwania kompozytów bioaktywnych jako kolejnego kroku w rozwoju klasycznych kompozytów dentystycznych.

W ramach następujących sześciu podrozdziałów omówiono materiały o działaniu remineralizującym stosowane w stomatologii, takie jak cementy korzeniowe, szkło-jonomery (w tym modyfikowane żywica), kompomery, giomery i ormocery wskazując zastosowania kliniczne, wady i zalety poszczególnych rozwiązań. To staranne i interesujące opracowanie stanowi doskonałe preludium dla najważniejszych części przeglądu literatury, czyli omówienia możliwości modyfikacji kompozytów hydroksyapatytem (HAp) i kompozytów sprzyjających wytwarzaniu HAp, czyli o potencjalnym działaniu remineralizującym. Części te stanowią zdecydowaną większość przeglądu literaturowego i zostały one bardzo starannie, konsekwentnie i właściwie opracowane. Znajdują się w nich nie tylko informacje podstawowe, ale również analiza najnowszych osiągnięć w omawianych obszarach opracowana na podstawie wyselekcjonowanych prac eksperymentalnych. Uwagę zwracają też zamieszczone ilustracje. Tą część rozprawy wieńczy krótkie zakończenie wskazujące na zasadność prowadzenia badań celem zniwelowania niedostatków wiedzy w omawianym obszarze. Do niedoskonałości należy zaliczyć brak w niektórych miejscach zacytowanych pozycji literaturowych, np. str. 24 (metody wytwarzania proszków), str. 29-30 (omówienie stosowania wodorotlenku wapnia) czy dane dotyczące materiału TheraCal LC str. 31 i innych materiałów np. str. 32-33. W nich nie wykazano, czy przewagi poszczególnych materiałów są komentowane na podstawie folderów reklamowych, przekonań oraz doświadczeń własnych Autora, danych producenta i/lub niezależnych badań naukowych. Pomimo dostrzeżenia wymienionych, drobnych mankamentów, jako recenzent muszę stanowczo uznać, że przegląd literatury jako całość jednoznacznie dowodzi bardzo dobrego, wręcz wzorcowego przygotowania teoretycznego doktoranta do prowadzenia badań naukowych w obszarze będącym przedmiotem jego zainteresowania.

W rozdziale trzecim określono cel pracy, którym było „poszukiwanie odpowiedzi na pytania takie jak, czy materiał kompozytowy zmodyfikowany hydroksyapatytem będzie wykazywał potencjalne właściwości remineralizacyjne, tzn. czy będzie uwalniał jony wapnia, fosforu, magnezu bądź fluoru oraz czy ta modyfikacja nie pogorszy zasadniczo właściwości mechanicznych i fizycznych oraz wytrzymałości połączenia materiału z zębina”. Cel pracy został określony prawidłowo, ma istotne znaczenie użyteczne i poznawcze.

W rozdziale metodologicznym Doktorant w pierwszej kolejności wskazał zastosowane materiały: jeden materiał kompozytowy, trzy cementy szkłojonomerowe, kompomer, giomer, jeden system wiążący oraz trzy materiały hydroksyapatytowe. Substraty charakteryzowano w odniesieniu do składu chemicznego wg. danych producentów i producenta, aczkolwiek brak danych dla

kompomeru. W tym miejscu muszę zauważyć, że dalszy tok postępowania jest na tym etapie nie do końca jasny. Brakuje mi przedstawienia zakresu prac badawczych zmierzających do osiągnięcia celu np. w formie schematu, co daje się odczuć już w podrozdziale 4.2, gdzie rodzi się pytanie dlaczego wprowadzano tylko jeden z hydroksyapatytów do materiału kompozytowego i akurat ten? Można się też zastanawiać, po co na liście substratów są pozostałe typy materiałów (poza kompozytem)? Opis przygotowania materiałów w 4.2 jest bardzo lakoniczny. Jak kontrolowano/sprawdzano wielkość cząstek HA po rozdrobnieniu? Jak zadbane o równomierną dyspersję cząstek w kompozycie? Co wydarzyło się z pozostałymi proszkami hydroksyapatytowymi? W dalszej części rozdziału Autor konsekwentnie opisuje zastosowane metody badawcze: pomiaru twardości, wytrzymałości na rozciąganie średnicowe i ściskanie, uwalniania jonów, składu chemicznego, wytrzymałości połączenia materiałów kompozytowych z zębiną koronową oraz zębiną korzeniową. W odniesieniu do opisu metod badawczych brak jest w mojej opinii dokładnego określenia kształtu próbek do poszczególnych badań, tym bardziej, że w przypadku wytrzymałości na ściskanie zwykle stosuje się próbki zdecydowanie odmienne niż np. w badaniu DTS. Uważam także, że bardziej szczegółowo należało opisać metodykę badań z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej szczególnie w zakresie przygotowania powierzchni próbek, zamiast opisu możliwości urządzenia. Poza wskazanymi uwagami metodologię opisano z należytą szczegółowością, a przedstawione autorskie ilustracje opracowane na podstawie własnego materiału fotograficznego podwyższają jakość prezentacji. Finalnie opisano właściwie dobrane metody analiz statystycznych.

Wyniki badań właściwości mechanicznych przedstawiono w formie czytelnych tabel i wykresów porównawczych, które poddano krótkiemu opisowi obejmującemu analizę statystyczną, przy czym rezultaty testów *post hoc* przedstawiono w formie dodatkowych tabel. W odniesieniu do prezentacji wyników pragnąłbym zauważyć, że wartości  $p$  wynoszące „0,00000” w panelu programu do analizy statystycznej należałoby prezentować jako  $p < 0,00001$ , bowiem w każdej parze zmiennych w naturze można oczekiwać jakiejś współzmienności, choćby mikroskopijnej. Wyjaśnienia wymaga pojawianie się w tabelach rezultatów materiału Chemadent G-J-W + x-flow, bowiem ten pierwszy materiał nie znalazł się na liście zastosowanych w badaniach (rozdział 4.1). Przeprowadzane badania wykazały po wprowadzeniu do kompozytu HAP wzrost twardości (pomimo braku statystycznej istotności wzrost był znaczny), obniżenie DTS i wytrzymałości na ściskanie. Zawracają uwagę bardzo wysokie wartości tej ostatniej właściwości mechanicznej, wyższe niż deklarowane przez producenta i notowane dla podobnych materiałów. Uzyskane wyniki są interesujące, wskazują jednak na pewne

ryzyka związane z modyfikacją kompozytów HAp. Następnie przedstawiono rezultaty badań uwalniania jonów wapnia i innych jonów do otoczenia. W tym miejscu powstaje ponownie niejasność metodyczna, bowiem z opisu wynika, że do analiz wybrano dwa proszki hydroksyapatytowe, przy czym stężenie jest odmienne, niż opisane w metodyce. Wyniki jednoznacznie wskazały na przynajmniej kilkukrotny wzrost ilości uwalnianych jonów wapnia, a zatem uzyskanie efektu zgodnego założeniami. Kolejnym etapem prac było przeprowadzenie badań mikroskopowych wraz z analizą składu chemicznego powierzchni. W tym miejscu należy zauważyć, że tylko pierwsze mikrofotografie z każdej z serii na rycinach przedstawiają morfologię powierzchni, natomiast pozostałe to mapy EDS obrazujące rozkład powierzchniowy konkretnych pierwiastków, które przede wszystkim pozwoliły ukazać obecność w materiale cząstek zawierających wapń i fosfor. Ostatnia faza eksperymentu obejmowała przeprowadzenie testów wytrzymałości połączenia na ścinanie materiału przed i po modyfikacji z zębina. Niedopatrzaniem jest brak informacji o tym, który spośród trzech hydroksyapatytów zastosowano w tej części badań. Rezultaty wykazały, że doszło do osłabienia wytrzymałości połączenia z zębina koronową, ale wytrzymałość połączenia z zębina korzeniową pozostała na niezmiennym poziomie.

W części dyskusyjnej rezultaty badań własnych porównano do relatywnie licznych wyników prac badawczych opublikowanych w literaturze światowej, które dotyczyły przede wszystkim zastosowania dodatków emitujących do otoczenia jony wapniowe czy fosforanowe, ale i fluorowe. Dyskusja ma charakter interdyscyplinarny, łączący wiedzę z dziedzin nauk medycznych i inżynierskich. Omówienie rezultatów własnych badań i ich konfrontacja z dotychczasowymi osiągnięciami wskazują wyraźnie, że możliwym jest opracowanie materiałów kompozytowych o potencjale remineralizacyjnym wykazywanym w warunkach laboratoryjnych. Doktorant słusznie stwierdza, że uzyskane przez niego właściwości mechaniczne uległy w większości pogorszeniu w stosunku do materiału wyjściowego lub w świetle przeprowadzonych analiz statystycznych pozostały na niezmiennym poziomie (twardość). Nieco szkoda, że nie przeprowadzono szerszej dyskusji wskazującej na przyczyny obniżenia DTS czy wytrzymałości na ściskanie, co mogłoby stanowić cenną wskazówkę do dalszych badań tym bardziej, że w wielu zacytowanych pracach wskazano na możliwość uzyskania poprawy właściwości mechanicznych przez zastosowanie dodatków o potencjale remineralizacyjnym. Przeprowadzona dyskusja prowadzi do konstatacji, że osiągnięte rezultaty napawają optymizmem, bowiem pogorszenie niektórych cech użytkowych mieściło się w akceptowalnym zakresie przy uzyskaniu nowej cechy biofunkcjonalnej. Podsumowując uważam, że zaprezentowana szczegółowa interpretacja rezultatów świadczy o

dojrzałości naukowej doktoranta, jego obszernej wiedzy i umiejętności powiązania wyników badań własnych dotychczasowymi osiągnięciami w obszarze będącym przedmiotem rozważań.

Prace wieńczą cztery jasno sformułowane wnioski, które znajdują oparcie w materiale badawczym. Ostatecznie dowodzi to umiejętności powiązania wiedzy teoretycznej z rezultatami badań i kwalifikacji do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w pełnym zakresie. Podkreślić należy, że przedstawione wnioski mają znaczenie naukowe, praktyczne i konotację kliniczną.

Rozprawa została opracowana ze starannością edytorską i z dbałością o stronę językową, aczkolwiek recenzent znalazł niedoskonałości o charakterze edytorskim, semantycznym i terminologicznym. W tabelach częstokroć brak jest jednostek badanych właściwości. Wiele sformułowań jest niejasnych i nieprecyzyjnych. Przykładowo, na stronie 29 stwierdza się, że „obecnie wydaje się, że materiał bioaktywny jest definiowany jako taki, który tworzy powierzchniową warstwę rodzaju apatytu w obecności nieorganicznego roztworu fosforowego” (użycie trybu przypuszczającego w odniesieniu o definicji jest niefortunnym, a definicja odmienna od ogólnie przyjmowanej). Na stronie 41 Doktorant pisze, że „badania twardości przeprowadzono (...) przy różnych obciążeniach: 1000 G” (czyli przeprowadzono przy jednym obciążeniu, nie przy różnych). Na stronie 90 stwierdza się, że „kompozyty stomatologiczne są materiałami, które znajdują się w bezpośrednim kontakcie z organizmem, dlatego są zaliczane do biomateriałów”, co trudno uznać za trafne określenie biorąc pod uwagę, że wiele materiałów inżynierskich znajduje się w bezpośrednim kontakcie z organizmem (np. bawełna na tekstylia), a biomateriałami nie są. Na tejże stronie Autor zauważa, że kompozyty „w środowisku jamy ustnej muszą posiadać pełną stabilność fizyczną oraz chemiczną, a produkty ewentualnego rozpadu nie mogą negatywnie wpływać na organizmu”, przy czym zdanie to jest wewnętrznie sprzeczne, bowiem jeśli byłyby w pełni stabilne, to nie byłoby mowy o produktach „rozpadu”, poza tym w przypadku tych materiałów nie ma mowy o pełnej stabilności. Na stronie 91 autor stwierdza, że „fluor jest uważany za najskuteczniejszą metodę leczenia próchnicy zębów” z czym trudno zgodzić się, bowiem fluor jest pierwiastkiem, nie metodą leczenia i nie służy leczeniu próchnicy. Na stronie 97 Doktorat wskazuje, że „badania nad uwalnianiem się jonów  $PO_4^{3-}$  pokazały, że jest on jednym z pierwiastków (...)” – podczas gdy  $PO_4^{3-}$  to nie pierwiastek, natomiast w metodyce i wynikach mowa jest o badaniu uwalniania  $P^{3+}$ . Podkreślić jednak należy, że wskazane niedopatrzienia zwykle dotyczą kwestii inżynierskich, co mogło być przyczyną napotykanych trudności. Ponadto biorąc pod uwagę objętość pracy, jej charakter i treść traktowaną jako całość potknięcia te wprowadzicie z obowiązku

recenzenta musiały być zauważone i wymienione, niemniej są nieistotne z dla oceny całości rozprawy i w mojej opinii nie umniejszają jej wartości merytorycznej.

### Podsumowanie

Podsumowując recenzję pracy doktorskiej Pana lek dent. Piotra Skrzypka pod tytułem „*Ocena wybranych właściwości materiałów kompozytowych typu flow modyfikowanych hydroksyapatytem*” wykonanej pod opieką promotorską prof. dr hab. n. med. Jerzego Sokołowskiego stwierdzam, że oceniam wysoko dokonania Doktoranta, który w opiniowanej pracy dowiódł swojej szerokiej wiedzy teoretycznej interdyscyplinarnej, ale przede wszystkim w dyscyplinie nauki medyczne, sformułował i finalnie rozwiązał oryginalny problem naukowy dzięki umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w oparciu o właściwie dobrany zakres metod badawczych. Uzyskane oryginalne wyniki badań zostały wzorcowo opracowane i zinterpretowane.

Przedstawione w recenzji uwagi mają głównie charakter dyskusyjny, a nieliczne niedoskonałości są nieznaczące dla ogólnie wysokiej oceny osiągnięć naukowych Doktoranta.

**W związku z powyższym stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (t.j. Dz. U. z 2017 r., poz. 1789 ze zm.) i wnioskuję o dopuszczenie Pana lek dent. Piotra Skrzypka do publicznej obrony przygotowanej pracy doktorskiej.**

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysokie walory merytoryczne (oryginalność tematyki, opracowanie autorskich materiałów, oryginalna metodologia, szeroki zakres prac eksperymentalnych, konieczność opanowania pierwotnie obcego doktorantowi warsztatu laboratoryjnego, jakość uzyskanych wyników oraz staranność ich opracowania oraz wysoki poziom interpretacji rezultatów) wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.



dr hab. inż. Grzegorz Chladek, prof. PŚ



PODPIS ZAUFANY

GRZEGORZ  
CHLADEK

21.09.2023 10:14:20 (GMT+2)

Dokument podpisany elektronicznie  
podpisem zaufanym

