

dr hab. inż. Izabela Polowczyk, profesor uczelni  
Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów  
Polimerowych i Węglowych  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Wrocławska

### **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Michała Chodkowskiego**

Recenzowana rozprawa doktorska pt.: „Otrzymywanie i badanie właściwości fizykochemicznych powłok i powierzchni hydrofobowych oraz funkcjonalnych z uwzględnieniem zastosowania techniki modyfikacji plazmą” została zrealizowana pod kierunkiem dr hab. Konrada Terpiłowskiego, prof. UMCS, w Katedrze Zjawisk Międzyfazowych Instytutu Nauk Chemicznych Wydziału Chemii UMCS w Lublinie. Katedra jest wiodącym ośrodkiem w obszarze badania zjawisk zachodzących na granicach faz. Temat rozprawy doktorskiej wpisuje się w nurt badań prowadzonych w macierzystej jednostce Doktoranta.

Badania nad modyfikacją powierzchni ciał stałych, takich jak na przykład szkło, wydają się interesujące z zarówno punktu widzenia rozważań teoretycznych, jak i zastosowań praktycznych, na przykład do otrzymywania samoczyszczących się powłok. Dlatego uważam, że wybór tego tematu pracy doktorskiej jest w pełni uzasadniony.

Oceniając całościowy dorobek naukowy Pana mgr Michała Chodkowskiego, mogę stwierdzić, że jest on znaczny jak na tak młodego naukowca. Doktorant jest współautorem 7 artykułów w czasopismach naukowych, m.in. w *Applied Sciences*, *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA – Chemia*, *Adsorption* oraz *Physicochemical Problems o Mineral Processing*, wszystkie z tzw. listy ministerialnej, a pięć z nich z Impact Factor. Sumaryczny IF prac Doktoranta wynosi około 10. Indeks Hirscha Doktoranta wg bazy Scopus wynosi 2 na dzień przygotowania recenzji, z łączną liczbą 18 cytowań. Kandydat jest również autorem bądź współautorem 9 rozdziałów w monografiach, głównie pokonferencyjnych.

Pan mgr Michał Chodkowski do tej pory zaprezentował wyniki swoich badań w formie 8 referatów na konferencjach krajowych i 8 na konferencjach międzynarodowych. Zaprezentował również imponującą liczbę 18 posterów na konferencjach krajowych i 32 na konferencjach międzynarodowych. Jedna z jego prezentacji ustnych została nagrodzona. Doktorant brał czynny udział w kilku konferencjach krajowych i zagranicznych przeznaczonych typowo dla młodych naukowców, takich jak: *IX Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój*; *Konferencja Dokonania Naukowe Doktorantów – VII Edycja*; *Międzynarodowa Konferencja Nauk Przyrodniczych i Medycznych: Młodzi Naukowcy, Doktoranci, Studenci*; *Nowe Trendy w Badaniach Naukowych – Wystąpienie Młodego Naukowca*; *Interdisciplinary Scientific Conference for PhD students and assistants “QUAERE 2020”*; *16<sup>th</sup>, 18<sup>th</sup> i 19<sup>th</sup> Young Researchers’ Conference – Materials Science and Engineering*.

Doktorant wielokrotnie pozyskał projekt w konkursie na doskonalenie umiejętności naukowo-dydaktycznych służących rozwojowi uczestników studiów doktoranckich na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, a także granty obliczeniowe na superkomputerach (Okeanos – dwukrotnie

i Tryton) oraz dotację w ramach programu „PROM – Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej”. W trakcie studiów doktoranckich w uznaniu dorobku naukowego otrzymywał również stypendium Prezydenta Miasta Lublin (dwukrotnie), stypendium Rektora UMCS dla najlepszych doktorantów (cztery lata z rzędu), stypendium z Własnego Funduszu Stypendialnego UMCS (dwukrotnie) oraz stypendium projakościowe (przez cztery lata). Doktorant angażował się również w działalność organizacyjną, m.in. jako członek komitetu organizacyjnego kilku konferencji, członek komisji wyborczej Samorządu Doktorantów, przedstawiciel doktorantów w Radzie Wydziału Chemii i w Senackiej Komisji Dyscyplinarnej dla Doktorantów oraz wielu innych.

Doktorant odbył dwa krótkie staże naukowe, jeden w Instytucie Chemii Powierzchni im. O. O. Chuiko Ukraińskiej Akademii Nauk (Kijów, Ukraina), z którym współpracuje od 2019 roku, oraz drugi w Institute of Materials and Environmental Chemistry, Research Centre for Natural Sciences, Węgierskiej Akademii Nauk (Budapeszt, Węgry).

Rozprawa doktorska mgr Michała Chodkowskiego ma charakter pracy typowo eksperymentalnej. Głównym celem pracy było uzyskanie powierzchni o właściwościach hydrofobowych oraz zbadanie, w jaki sposób aktywacja podłoża za pomocą plazmy niskotemperaturowej wpływa na właściwości powierzchniowe powłok naniesionych na te podłoża. Zakres badań obejmował zatem kilka etapów. W pierwszym etapie zbadano zależność od temperatury efektu hydrofobizacji heksametylodisilazanem (HMDS) podłoży szklanych aktywowanych w różnych odcinkach czasu plazmą niskotemperaturową tlenową lub argonową. Następnie przeprowadzono badania nanoszenia powłoki polisiloksanowej na podłoża szklane metodą zanurzeniową z dwiema różnymi szybkościami wynurzania podłoża, a następnie modyfikowano je oparami HMDS z wykorzystaniem dwóch metod. W kolejnym etapie otrzymywano i badano hydrofobizowane powłoki polisiloksanowe z napełniaczem w postaci nanokrzemionki i mikrocząstek szklanych na podłożach szklanych. Kolejnym celem było uzyskanie i scharakteryzowanie powłok polisiloksanowych domieszkowanych modyfikowanymi nanorurkami węglowymi nanoszonych również na podłoża szklane aktywowane plazmą niskotemperaturową. Na koniec przeprowadzono próbę uzyskania superhydrofobowej powierzchni polioksymetylenu (POM) wyłącznie za pomocą techniki modyfikacji plazmą, w tym przypadku wytworzoną z heksafluorku siarki, bez nanoszenia dodatkowej powłoki.

Rozprawa doktorska Pana mgr Michała Chodkowskiego obejmuje 135 stron. Na pierwszych stronach można znaleźć streszczenie w języku polskim i angielskim. Dalej pojawia się wykaz skrótów, symboli i jednostek. Na wstęp i podanie celu pracy Autor poświęcił dwie strony, gdzie krótko wprowadza Czytelnika w temat rozprawy oraz przedstawia główne cele pracy. Dalej struktura pracy przedstawia się następująco: „Część literaturowa” (15 stron), „Część eksperymentalna” (74 strony), „Podsumowanie i wnioski” (3 strony). W pracy zamieszczono również spis wykorzystanej literatury oraz wykaz dorobku i aktywności naukowej Doktoranta.

W części nazwanej przez Doktoranta „literaturową”, nadzwyczaj skondensowanej, przedstawia on przegląd literatury w zakresie zagadnienia zwilżalności powierzchni ciał stałych oraz swobodnej energii powierzchniowej i metod jej wyznaczania. Omawia również zagadnienie hydrofobowości i funkcjonalizowania powierzchni ciał stałych. Dalszą część poświęca opisowi sposobów wytwarzania powłok polisiloksanowych i innych. Ostatni rozdział traktuje o zastosowaniu techniki plazmowej modyfikacji powierzchni ciał stałych.

W części nazwanej przez Autora „eksperymentalną” można znaleźć opis zastosowanych materiałów oraz metod i technik badawczych. Próżno jednak w tej części rozprawy szukać rozdziału „Wyniki”. Doktorant przechodzi w kolejnych podrozdziałach do prezentowania otrzymanych wyników, w których również przedstawia metodologię przygotowania różnych warstw oraz modyfikacji powierzchni. Dlaczego nie zostały one przeniesione do części metodologicznej, a wyniki i ich omówienie nie zostały zaprezentowane w osobnym rozdziale bez przeplatania z metodologią? Oczywiście układ pracy jest wyborem Doktoranta, jednak taki podział materiału rozprawy doktorskiej moim zdaniem wprowadza chaos i utrudnia czytanie i zrozumienie pracy.

Część merytoryczna pracy kończy się podsumowaniem otrzymanych wyników. Odnosząc się do każdego rozdziału pracy równoważnego z zaplanowanymi etapami pracy Doktorant przypomina pokrótce otrzymane w każdym z nich wyniki i wyciąga szczegółowe wnioski. Na koniec przedstawia ogólne wnioski, które sformułował na podstawie zrealizowanych badań.

Umieszczona na końcu rozprawy doktorskiej bibliografia zawiera 162 starannie wyselekcjonowane pozycje literaturowe. Wybór tych pozycji i analiza literatury przedstawiona w rozprawie doktorskiej, potwierdzają wysoki poziom wiedzy Pana mgr Michała Chodkowskiego w zakresie omawianych zagadnień.

Zadaniem Autora rozprawy doktorskiej jest staranne sformułowanie tez badawczych, dokładnie dobranie materiału badawczego oraz zastosowanie odpowiednich metod, które pozwolą uzyskać wyniki, mające potwierdzić lub obalić postawione hipotezy. Chciałabym podkreślić, że Pan mgr Michał Chodkowski, w trakcie realizacji swojej pracy doktorskiej, doskonale opanował nowoczesne narzędzia badawcze. Ilość wykorzystanych technik badawczych jest naprawdę imponująca. Wybrane techniki okazały się trafne i przyczyniły się do osiągnięcia celów pracy. Doktorant dobrze poradził sobie również z trudnym zadaniem poprawnej interpretacji uzyskanych wyników.

Za najważniejsze i oryginalne osiągnięcia Pana mgr Michała Chodkowskiego można uznać wykazanie, że aktywacja powierzchni szkła przed jego hydrofobizacją heksametylodisilazanem za pomocą plazmy niskotemperaturowej powoduje obniżenie energii swobodnej powierzchni i uzyskanie kątów zwilżania wodą bliskich  $90^\circ$ . Efekt jest zależny od czasu procesu aktywacji plazmą oraz, w niewielkim stopniu, od temperatury procesu hydrofobizacji. Doktorant pokazał również, że metodą zol-żel można nanosić na powierzchnie szklane powłoki polisiloksanowe, które z odpowiednim wypełniaczem oraz w połączeniu z hydrofobizacją HMDS pozwalają uzyskać kąty zwilżania dla wody nawet do  $140^\circ$ . Dzięki bardzo skrupulatnej analizie parametrów chropowatości otrzymanych podłoży i powłok, Doktorant doszedł do wniosku, że powierzchniowe parametry chropowatości lepiej opisują strukturę powierzchni niż liniowe parametry chropowatości. Doktorantowi udało się również, dzięki skutecznej modyfikacji plazmą niskotemperaturową wytworzoną z heksafluorku siarki, otrzymać superhydrofobową powierzchnię poliacetalu o kącie zwilżania wodą około  $160^\circ$ .

Praca doktorska została starannie przygotowana pod względem redakcyjnym, jednak Autorowi nie udało się uniknąć pewnych błędów. Są to jednak drobne usterki, które nie wpływają negatywnie na ogólną ocenę pracy. Oto kilka przykładów, które zauważyłam:

- Str. 7 – napisano „umożliwiający” zamiast „umożliwiający”.
- Str. 20 – w objaśnieniu użytych symboli w równaniu (4) napisano „ $\Gamma a$  and  $\Gamma a$ ”, z zapewne chodziło o „ $\Gamma a$  i  $\Gamma r$ ”.

- Brak podziałki na trójwymiarowych mapach wysokości powierzchni lub informacji o obszarze próbkowania w podpisie zdjęć (np. Rys. 15 i Rys. 39). Owszem, na str. 35 można znaleźć tę informację, ale patrząc na zdjęcie dobrze byłoby mieć albo podziałkę albo informację o polu objętym zdjęciem.
- Str. 53 – napisano „model Cassie-Baxter’a”, a powinno się pisać „model Cassiego-Baxtera”.
- Str. 72 – brak kropki na końcu zdania „(...) są zbieżne dla tych powierzchni Można (...)”. Oraz niefortunne sformułowanie: „Wartości swobodnej energii powierzchniowej (...) mają zbliżone wartości.”
- Str. 83 – napisano „(...) ze względu na pojawienie się tam wysokiego piku w przy analogicznej temperaturze.”
- Str. 86 – umknęło „w” w zdaniu: „(...) co potwierdzą obrazy SEM powierzchni oraz analiza XRD opisane dalszej części.” Podobnie na str. 93 w podpisie Tabeli 12 – „Zawartość poszczególnych pierwiastków w nanorurkach węglowych wyrażona procentach masowych.”

W trakcie lektury rozprawy doktorskiej pojawiły się pewne pytania i wątpliwości. Chciałbym podkreślić, że moje uwagi mają charakter naukowej dyskusji i nie zmiierzają do podważania wartości merytorycznej przedstawionej pracy doktorskiej. Jestem przekonana, że dyskusja i analiza krytyczna są integralną częścią procesu badawczego i mogą przyczynić się do udoskonalenia pracy naukowej. Proszę, aby Doktorant rozważył poniższe uwagi i odniósł się do nich w trakcie publicznej obrony rozprawy.

- Uważam za zbyt liczne zamieszczanie w wykazie symboli, skrótów i jednostek wyjaśnienia dla: m.in., por., rys., r. czy pkt. Podobnie zastosowanych jednostek, takich jak sekunda, minuta, godzina.
- Co dokładnie Doktorant rozumie pod pojęciem użytego na str. 15 „efektu hydrofobowego”? Jaką definicję hydrofobowości i superhydrofobowości Autor przyjął i dokładnie jakie kąty zwilżania jako graniczne?
- Jakie było kryterium użycia polioksymetylenu (POM) oprócz szkła? O ile badania nad otrzymywaniem samoczyszczących się powierzchni szklanych są jak najbardziej oczywiste, o tyle otrzymywanie superhydrofobowych powierzchni poliaketalu już nie jest dla mnie tak oczywiste. Czy nie lepiej było wykorzystać poliwęglan czy pleksiglas jako podłoże i na nich pracować?
- Na Rys. 3 przedstawiającym prawdopodobny schemat hydrofobizacji powierzchni krzemionki lub polisiloksanu przez heksametylodisilazan pominięto obecność atomów tlenu po przyłączeniu grup trimetylosililowych.
- Str. 32, w „Materiałach i odczynnikach” nie wymieniono mikrocząstek szklanych oraz nie podano w rozprawie ich charakterystyki.
- Szkiełka mikroskopowe użyte jako podłoża były wstępnie oczyszczane zgodnie z procedurą opisaną na stronie 33, czyli umieszczano je w łaźni ultradźwiękowej na 15 minut najpierw w acetonie, później w metanolu, a na koniec przemywano chloroformem. Próbkę polioksymetylenu podobnie, najpierw przez 15 minut w łaźni ultradźwiękowej w acetonie i metanolu, a później przemywano wodą. Skąd taki dobór rozpuszczalników i procedury oczyszczania dla obu podłoży?
- Brak opisanej metodyki pomiaru kąta ześlizgu kropli, podczas gdy podawane są wyniki tego badania w pracy.
- Na stronie 45 Doktorant napisał: „Kąt zwilżania wody na niemodyfikowanej płytce szklanej wynosi około 30° [91–105].” Czy testowane szkiełka mikroskopowe również wykazały taki kąt zwilżania?
- Nie znalazłam zdjęć SEM ani map wysokości dla powierzchni wyjściowych szkiełek mikroskopowych oraz po działaniu plazmy, jako odniesienia dla próbek hydrofobizowanych czy z naniesioną powłoką.

- Trochę szkoda, że Autor nie zamieścił również histerezy kąta zwilżania na wykresach prezentujących wstępujące i cofające kąty zwilżania dla podłoży szklanych modyfikowanych plazmą i hydrofobizowanych HMDS, ale bez powłoki polisiloksanowej. A także, że nie pokazał równowagowych kątów zwilżania obliczonych wg podejścia Tadmora.
- Część tabel umieszczonych w pracy ma podpisy niewystarczająco informujące, na przykład jakich „próbek/powłok/powierzchni” dane dotyczą. Kilka przykładów: „Wyniki analizy XPS wybranych próbek” (Tabela 4), „Zestawienie sposobów modyfikacji poszczególnych próbek” (Tabela 6), czy „Kąty zwilżania wody na otrzymanych powierzchniach” (Tabela 7).
- Na stronie 56 wydaje się, że część tekstu dotycząca hydrofobizacji z użyciem HMDS w eksykatorze została przez pomyłkę usunięta – wskazuje na to akapit rozpoczynający się zdaniem: „Następnie niezwiązany heksametylodisilazan oraz produkty uboczne usunięto z powierzchni poprzez wygrzewanie płytek w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 100°C przez 1 godzinę”. Z kolei część dotycząca przygotowania podłoży do hydrofobizacji została umieszczona za fragmentem dotyczącym hydrofobizacji w barboterze – wskazuje na to akapit rozpoczynający się zdaniem: „Próbki 1, 3, 5 i 7 przed procesem hydrofobizacji umieszczono dodatkowo w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 100 mbar w temperaturze 60°C na 2 godziny w celu usunięcia ewentualnie zaadsorbowanej lub resztkowej wody z ich powierzchni.”
- Nie do końca jest dla mnie zrozumiałe skanowanie przez kolejne 15 godzin w aparacie Turbiscan mieszaniny do wytwarzania powłoki polisiloksanowej po dwóch tygodniach jej przechowywania (Rys. 19). Najintensywniejsze zmiany w transmisji próbki zachodziły przez pierwsze 24h (Rys. 18) i prawdopodobnie w ciągu kolejnych dni, a skan po 14 dniach wykazuje charakterystyczną granicę rozdziału faz, nie należało się raczej spodziewać żadnej znaczącej zmiany w ciągu kolejnych godzin.
- Czy Doktorant analizował stabilność mieszaniny do otrzymywania powłoki polisiloksanowej domieszkowanej mikrocząstkami szklanymi i nanocząstkami krzemionki? Czy obecność napętniacza w jakikolwiek sposób wpływała na szybkość żelowania mieszaniny? W przypadku modyfikowanych PDMS nanorurek węglowych taki wpływ był obserwowany (Rys. 33). Jaka jest tego przyczyna zdaniem Doktoranta? Dodatkowo, brakuje w legendzie przypisania wszystkich czasów do profili transmisji na Rys. 33.
- Str. 65 – Czy stwierdzenie: „Wiadomym jest, że szybkość wynurzania podłoża podczas powlekania zanurzeniowego determinuje grubość otrzymanej warstwy powłoki i jej właściwości mechaniczne.” podparte jest doświadczeniem Doktoranta czy literaturą?
- Na Rys. 22 i Rys. 23 nie przedstawiono wyników wyznaczenia wstępującego i cofającego kąta zwilżania i obliczeń równowagowego kąta zwilżania wg podejścia Tadmora po 7 dniach (nie po 14, jak pisze Autor omawiając te wyniki na str. 64 i 65) dla niehydrofobizowanych podłoży szklanych z powłoką polisiloksanową, czyli próbek 9 i 10.
- O ile podłoża szklane z powłoką polisiloksanową i bez były modyfikowane plazmą tlenową, to już te przed powleczeniem domieszkowanymi powłokami traktowano plazmą powietrzną, przynajmniej tak wynika z opisu. Dlaczego zmieniono koncepcję?
- Na stronie 71 Doktorant napisał: „Najbardziej hydrofobową powłokę uzyskano na nośniku aktywowanym plazmą argonową, a najniższy kąt zwilżania występuje w przypadku powłoki naniesionej podłożu aktywowane plazmą powietrzną. Może to być skutkiem wprowadzenia grup hydrofilowych (azot, tlen i para wodna z powietrza) na powierzchnię nośnika podczas procesu plazmowego. Grupy te spowodowały gorsze pokrycie powierzchni (osłabienie adhezji) kompozycją podczas powlekania zanurzeniowego.” – Czy zdaniem Doktoranta miałyby to odzwierciedlenie również w gorszym przyleganiu powłoki do podłoża? Zwłaszcza, że na str. 87 napisano: „Ponadto,

aktywacja plazmą podłoży prawdopodobnie poprawiła adhezję powłok [137–138]. Jednak w celu zbadania tego zjawiska konieczne jest przeprowadzenie specjalistycznych badań wytrzymałościowych.” Czy Doktorant ma na myśli wyznaczenie adhezji powłoki na przykład metodą odrywu? Czy prowadzono badania wytrzymałości chemicznej naniesionych warstw, np. wg procedury opisanej przy wstępnym oczyszczaniu szkła.

- Na str. 84 napisano: „Analizie termicznej poddano również fragment powłoki z próbki nr 8. Wyniki przedstawiono na Rys. 35 oraz Rys. 36.” W podpisach pod tymi rysunkami pojawia się natomiast „kompozycja używana do otrzymania powłoki”. Proszę o wyjaśnienie.
- Proszę o wyjaśnienie, dlaczego użyto heksafluorku siarki jako źródła plazmy do modyfikacji powierzchni poliacetalu? Jakie były inne możliwości?
- Dla powierzchni polioksymetyleny wyznaczano jedynie pozorny kąt zwilżania (pomiar statyczny), z jakiego powodu nie wykonywano pomiarów kąta wstępującego i cofającego, co pozwoliłoby na wyznaczenie histerezy?
- Na str. 101 napisano: „Najwyższe wartości kąta zwilżania i najbardziej stabilny efekt uzyskano przy mocy generatora 50 W (Rys. 47). Natomiast w przypadku ustawienia mocy poniżej 50 W po 1 dniu można zaobserwować swoisty wzrost zwilżalności, a następnie jej spadek po 7 dniach.” Jest dokładnie na odwrót, bo następuje zwiększenie kąta zwilżania, a później jego zmniejszenie.
- Czy Doktorant ma wiedzę, jaki jest koszt i możliwości techniczne modyfikacji powierzchni stałych wielkoformatowych niskotemperaturową plazmą. Jakie zastosowania niskotemperaturowej plazmy w modyfikacji powierzchni szklanych w przemyśle mógłby Doktorant podać?

Wymienione przeze mnie uwagi i komentarze mają charakter dyskusyjny i nie mają na celu podważenia wartości merytorycznej przedstawionej rozprawy doktorskiej. Moja pozytywna opinia na temat pracy Doktoranta pozostaje niezmienną. Uważam, że Doktorant osiągnął wyznaczone cele badawcze, a uzyskane wyniki stanowią istotny wkład w poszerzanie wiedzy na temat otrzymywania hydrofobowych powierzchni stałych oraz wpływu plazmy niskotemperaturowej na właściwości powierzchniowe podłoży i naniesionych na nie powłok.

Celem rozprawy doktorskiej jest zaprezentowanie oryginalnych badań oraz udowodnienie zdolności Doktoranta do samodzielnego prowadzenia badań naukowych w danej dyscyplinie. W moim przekonaniu rozprawa mgr Michała Chodkowskiego z powodzeniem dokumentuje osiągnięcie tego celu.

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że rozprawa mgr Michała Chodkowskiego spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami) i niniejszym wnioskuje do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów procedury postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplina nauki chemiczne.

*Izabela Polowczyk*