

## **Recenzja**

rozprawy doktorskiej **mgr. Michała Chodkowskiego**

pt. „**Otrzymywanie i badanie właściwości fizykochemicznych powłok i powierzchni hydrofobowych oraz funkcjonalnych z uwzględnieniem zastosowania techniki modyfikacji plazmą**”

Promotorem rozprawy jest dr hab. Konrad Terpiłowski, prof. UMCS

### **1. Podstawa opracowania recenzji**

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Pani prof. dr hab. Małgorzaty Grabarczyk Dyrektora Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie – Skłodowskiej w Lublinie z dnia 11 lipca 2023 roku, dotyczące wykonania recenzji rozprawy doktorskiej Pana mgr. Michała Chodkowskiego.

### **2. Celowość podjęcia tematu**

Podjęcie przez Pana mgr. Michała Chodkowskiego tematu dotyczącego otrzymywania i badania hydrofobowych powłok jest bardzo ważne i ma ogromny potencjał aplikacyjny.

Szkło, które jest stosowane w budownictwie, motoryzacji, optyce i w gospodarstwach domowych. posiada właściwości hydrofilowe, dlatego poszukuje się skutecznych metod umożliwiających nadawanie jego powierzchni właściwości hydrofobowych, które pozwalają na jego szersze zastosowanie. Zmianę właściwości powierzchni szkła można uzyskać w wyniku bezpośredniej modyfikacji lub naniesienia na nią powłoki np. polisiloksanowej otrzymaną metodą zol-żel. Metoda ta pozwala uzyskiwać powłoki charakteryzujące się kątem zwilżania maksymalnie do 90 stopni. Wzrost kąta zwilżania można uzyskać również w procesie hydrofobizacji chemicznej lub metodą modyfikacji powierzchni w plazmie wyładowań elektrycznych.

Celem pracy doktorskiej Pana mgr. Michała Chodkowskiego było otrzymanie powierzchni o właściwościach hydrofobowych oraz zbadanie wpływu parametrów procesu i aktywacji podłoża plazmą niskotemperaturową na ich właściwości. Praca składała się z 5 etapów.

1. Badanie wpływu parametrów aktywacji plazmą niskotemperaturową (czas aktywacji, natężenie przepływu gazu, w którym generowana jest plazma) podłoża ze szkła na proces jego hydrofobizacji heksametylodisilazanem HMDS. W tym etapie Doktorant zbadął również wpływ stężenia HMDS na proces hydrofobizacji.

2. Hydrofobizacja za pomocą HMDS powłok polisiloksanowych, naniesionych na płytki ze szkła i badanie wpływu przygotowania powierzchni i sposobu prowadzenia procesu nanoszenia warstwy (szybkość wynurzania płytek z roztworu 20 i 50 mm/min) na właściwości otrzymanych powłok.
3. Otrzymanie powłok polisiloksanowych domieszkowanych mikro i nanocząsteczkami, które miały za zadanie zwiększyć chropowatość powierzchni, na modyfikowanym podłożu ze szkła, które było aktywowane plazmą.
4. Otrzymanie powłok polisiloksanowych domieszkowanych modyfikowanymi nanorurkami węglowymi na podłożu ze szkła, które było aktywowane plazmą.
5. Hydrofobizacja powierzchni polioksymetylenu plazmą wytworzoną w heksafluorku siarki. W ostatnim etapie Doktorant otrzymał powierzchnie superhydrofobowe polioksymetylenu stosując wyłącznie modyfikację plazmą niskotemperaturową, bez konieczności jego powlekania czy dodatkowej hydrofobizacji.

### **3. Ogólna charakterystyka rozprawy**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 135 stron; zawiera 49 rysunków i 15 tabel. W pracy część teoretyczna zajmuje tylko ok. 11 % pracy, co odbiega od przyjętych standardów. Ponad 40 % pozycji literaturowych pojawia się dopiero w części doświadczalnej przy omawianiu wyników. Część tych pozycji powinno znajdować się w części literaturowej, co wprowadziłoby czytającego w tematykę rozprawy i pozwoliło ocenić nowości w prowadzonych badaniach. W bibliografii (162 pozycje) większość stanowią publikacje w języku angielskim, z czego 112 to pozycje literaturowe z ostatnich 10 lat.

### **4. Ocena merytoryczna rozprawy**

Doktorant przedstawił oryginalne metody otrzymywania powłok hydrofobowych i ich charakterystykę. Przeprowadził badania, które pozwoliły określić wpływ parametrów procesu i obróbki powierzchni na własności hydrofobowe uzyskanych warstw. Należy tu podkreślić, że Doktorant wykonał bardzo wnikliwą analizę tych parametrów, co jest zadaniem bardzo trudnym z uwagi na niejednorodność uzyskiwanych powierzchni w procesie ich otrzymywania. Wyniki przeprowadzonych badań mają duże znaczenie poznawcze oraz potencjał aplikacyjny. W celu identyfikacji oraz zbadania właściwości otrzymanych powierzchni Doktorant przeprowadził wiele badań stosując różne techniki analityczne. Wykonał modyfikacje powierzchni w plazmie generowanej w różnych gazach i pomiary kątów zwilżania, obliczenia swobodnej energii powierzchniowej, profilometrię optyczną, skaningową mikroskopię elektronową, rentgenowską spektroskopię fotoelektronów, spektroskopię osłabionego całkowitego odbicia w zakresie podczerwieni, spektroskopię fotoakustyczną w zakresie podczerwieni, badanie stabilności roztworu do nakładania

warstw, analizę rozkładu wielkości cząstek roztworu do otrzymania powłoki, badanie zdolności transmisyjnych powłok, analizę termiczną oraz dyfraktometrię rentgenowską.

Biorąc pod uwagę dobór tematu, problem badawczy, cel rozprawy jak również zastosowane metody i uzyskane wyniki, wyrażam przekonanie, że rozpatrywany problem stanowi zagadnienie naukowe w dyscyplinie „Inżynieria Chemiczna” – otrzymywanie nowych materiałów o wysokiej hydrofobowości. Cel rozprawy obejmujący otrzymanie nowych powłok hydrofobowych naniesionych na podłoże ze szkła i z polioksymetylenu został rozwiązany poprawnie, odpowiednio dobrano i zastosowano metody badawcze, poprawna jest interpretacja uzyskanych wyników. Należy podkreślić szeroki wachlarz zastosowanych metod analitycznych do identyfikacji i zbadania właściwości otrzymanych powłok.

Praca została zredagowana starannie, przy dbałości o stronę językową, stylistyczną i graficzną. W pracy są drobne błędy tzw. literówki, które z obowiązku recenzenta muszę wymienić.

- Strona 8 i 24, jest „przy pomocy”, powinno być za pomocą.
- Strona 16, (5 wiersz od góry) jest „stanowi ona szybka alternatywa”, powinno być stanowi ona alternatywę.
- Strona 20 (9 wiersz od góry) jest „and” powinno być i.
- Strona 25, jest „przechowywano powierzchnie”, powinno być przechowywano próbki.
- Strona 42 i 82. Doktorant stosuje określenie „w celu odpędzenia”. Powinno być w celu odparowania.
- Strona 12 (wykaz skrótów) i 83 wielościennie nanorurki węglowe oznaczone są MWCNTs, a na rysunku 34 jest oznaczenie CNTS.
- Strona 86 jest: pik na widmie FTIR w zakresie 2800-300. Na rysunku 36 brakuje tego piku.
- Na rysunku 21 i 22 jest „spadek kąta zwilżania po 7 dniach”, a na stronie 54 (9 wiersz od góry, 17 od góry i 8 od dołu) jest po 14 godzinach.
- Strona 68 (pierwszy wiersz od góry) jest: na rysunku 26, powinno być na rysunku 25.
- Doktorant używa słowa „plazmowanie”, „gaz plazmotwórczy”, „nieplazmowane podłoże”. Należy stosować określenie obróbka plazmowa i gaz, w którym generowana jest plazma i podłoże nie poddane obróbce plazmowej.
- W pracy Doktorant stosuje określenia „analiza pokazała”, powinno być na podstawie wyników analiz stwierdzono.

- Strona 102 (7 wiersz od dołu) jest „takie twory”. Powinno być takie związki lub indywidualne chemiczne.
- W pracy pojawia się również kilka błędów interpunkcyjnych.

Te błędy nie umniejszają wartości merytorycznej przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej,

Niniejsza praca jest przykładem realizacji konkretnego, trudnego zadania, otrzymania i zbadania powłok hydrofobowych naniesionych na powierzchnie ze szkła i na polioksymetylenie i wyjaśnienie wpływu parametrów prowadzenia procesu na ich właściwości. Pan mgr Michał Chodkowski z powodzeniem zrealizował nakreślony cel swoich badań. Uzyskał oryginalne wyniki, które w sposób istotny wzbogaciły wiedzę o wpływie parametrów procesu na właściwości otrzymywanych powłok.

### **Zagadnienia naukowe rozwiązane samodzielnie przez Doktoranta**

Najważniejsze zagadnienia naukowe, które samodzielnie rozwiązał Doktorant to:

- określił optymalny czas aktywacji powierzchni ze szkła oraz natężenie przepływu gazu, w którym generowana była plazma niskotemperaturowa na jej hydrofobizację heksametylodosilazaniem. Dyplomant uzyskał zwiększenie wartości kątów zwilżania wody do ponad 90 stopni,
- wykazał, że aktywacja podłoża szklanego plazmą generowaną w argonie i w powietrzu wpływa na właściwości powierzchniowe naniesionych powłok,
- otrzymał, zbadał i wykazał, że metoda zol–żel połączona z techniką powlekania zanurzeniowego jest najlepszą do otrzymywania powierzchni hydrofobowych na bazie powłok polisiloksanowych. Zastosowanie odpowiednio dobranego wypełnienia w połączeniu z procesem hydrofobizacji HMDS pozwoliło Doktorantowi uzyskać powłoki o wartości kątów zwilżania wody zbliżonych do 140 stopni,
- na podstawie przeprowadzonych badań stwierdził, że powierzchniowe parametry chropowatości są precyzyjniejsze do opisu topografii powierzchni niż ich odpowiedniki liniowe,
- możliwe jest wytworzenie powierzchni superhydrofobowej o właściwościach samooczyszczających przy użyciu tylko techniki modyfikacji plazmowej. Uzyskany efekt jest trwały.

Stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji praca stanowi interesującą i bardzo wartościową pracę naukową o praktycznym charakterze. Pracę charakteryzuje przejrzysty układ omawianych zagadnień. Zabrakło mi wyraźnego porównania i posumowania wyników. Zamieszczone podsumowanie jest streszczeniem wyników badań.

### **5. Uwagi dyskusyjne i wątpliwości**

Po przeczytaniu ocenianej rozprawy doktorskiej nasuwają mi się następujące uwagi.

- Szkoda, że doktorant nie wazył próbek przed hydrofobizacją w celu określenia ilości naniesionego HMDS.

- W obu stosowanych metodach nanoszenia HMDS (w eksykatorze i stosując barboter, rozdział 3.3 i 3.4) czynnikiem wpływającym na proces nanoszenia HMDS nie jest temperatura w eksykatorze i barbotera, a stężenia HMD w gazie. Szkoda, że Dyplomant nie uwzględnił pomiarów tego parametru. Różnice w kątach zwilżania przedstawione na rysunkach 21-23 wynikają z różnicy stężeń HMDS.
- Opis zimnej plazmy [86] dotyczy zastosowań w medycynie. W przypadku obróbki plazmowej szkła można stosować inne wyładowania.
- Strona 31. Dyplomant napisał gazy fluorowane takie jak SF<sub>6</sub> lub CF<sub>4</sub>. To są gazy, które składają się z siarki i fluoru lub węgla i fluoru.
- Brak opisu reaktora do prowadzenia modyfikacji plazmowej. Brak informacji o rodzaju wyładowania. Na rysunku 4 trudno się zorientować jakie to wyładowanie, zawór B na tym rysunku nie jest „regulujący przepływu gazu” (niestylistyczne określenie), a odcinającym (strona 34).
- W dyskusji, Doktorant powinien również uwzględnić pasmo ok. 2930 cm<sup>-1</sup> charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązań C-H (rysunek 13 i 14). Jest ono obecne we wszystkich próbkach (strona 48 i 49).
- Szkoda, że Doktorant nie napisał równanie reakcji hydrolizy TEOS w środowisku kwaśnym (Strona 55).
- Jakie wymiary miały próbki z polioksymetyleny stosowane do badań (str. 33).
- Końcówka strony 55 i początek 56, brakuje opisu procesu hydrofobizacji. Doktorant pisze o usuwaniu niezwiązanego HMDS, a nie opisał jego nanoszenia tak jak na stronie 70 (4 ostatnie wiersze).
- Strona 71, jest plazma argonowa i powietrzna, a w tabeli 8 i 9 jest plazma argonowa i tlenowa.
- Rysunek 45, próbki modyfikowane 20 i 60 sekund po 1 i 7 dniach są mniej hydrofobowe niż próbka niemodyfikowana, dlaczego? To wymaga komentarza. Na rysunku 46 dla natężenia przepływu 5 cm<sup>3</sup>/min jest podobnie.
- Strona 81 7 wiersz od dołu. Co oznacza termin procent masowo-objętościowy? Jeśli Doktorant używa takich określeń powinny być podane jednostki masy i objętości.
- Brak wyjaśnienia co oznacza termin powłoki samooczyszczające (strona 8, 15, 72 i 78). Opis co to jest pojawia się dopiero na stronie 101, 11 wiersz od góry.

## 6. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podjęcie tematu badawczego i założenia rozprawy doktorskiej uważam za celowe, prawidłowo uzasadnione i mieszczące się w dyscyplinie nauki chemiczne.

Doktorant wykazuje bardzo dobrą wiedzę na temat powłok hydrofobowych i bardzo dobrą znajomość metodyki pomiarowej. Posiada umiejętności samodzielnego formułowania problemów naukowych oraz prowadzenia badań dla ich rozwiązania.

Przedstawiony dorobek naukowy, 16 publikacji, 16 referatów i 50 posterów świadczy o dojrzałości naukowej i zdolność pracy w zespole.

W moim przekonaniu, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. Michała Chodkowskiego pt. „Otrzymywanie i badanie właściwości fizykochemicznych powłok i powierzchni hydrofobowych oraz funkcjonalnych z uwzględnieniem zastosowania techniki modyfikacji plazmą” przygotowana pod opieką promotora – dr hab. dr hab. Konrada Terpiłowskiego, prof. UMCS, spełnia wszystkie warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim w rozumieniu Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668).

Wnioskuje o przyjęcie rozprawy przez Radę Naukową Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie – Skłodowskiej i dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

