

dr hab. Arkadiusz Ptak, prof. PP
Instytut Fizyki
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska
e-mail: arkadiusz.ptak@put.poznan.pl
tel.: +48 61 665-3233

Poznań, 26 lutego 2021 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Mileny Prowizor

pt. „Charakterystyka właściwości fizykochemicznych powłok diamentopodobnych domieszkowanych tytanem i ich modyfikacja cienkimi warstwami organicznymi”

Niniejsza recenzja sporządzona została na zlecenie Przewodniczącego Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych w dyscyplinie „nauki chemiczne”. Promotorem w przewodzie doktorskim jest dr hab. Michał Cichomski, prof. UŁ.

Rozprawa doktorska mgr Mileny Prowizor poświęcona jest badaniom właściwości fizykochemicznych, w tym zwilżalności, tarcia, zużycia i stabilności w różnych warunkach środowiskowych, a także aktywności przeciwbakteryjnej, domieszkowanych tytanem powłok diamentopodobnych (DLC), przed i po modyfikacji kwasami fosfonowymi.

Tematyka podjęta przez Doktorantkę, dotycząca modyfikacji DLC w celu uzyskania pożądanych właściwości fizykochemicznych, jest ważna i aktualna; cieszy się szerokim zainteresowaniem chemików, fizyków, inżynierów materiałowych, również mikrobiologów oraz przedstawicieli wielu innych dyscyplin naukowych, w których istotna jest kontrola oddziaływań z powierzchnią materiałów. Powłoki DLC ze względu na twardość, odporność na korozję oraz niski współczynnik tarcia, a także obojętność chemiczną i biokompatybilność, już obecnie znajdują wiele zastosowań tribologicznych i biomedycznych. Jednak ciągły rozwój urządzeń, w tym postępująca miniaturyzacja, stawiają coraz większe wymagania w stosunku do właściwości fizykochemicznych powłok.

Temat rozprawy prawidłowo opisuje zawartość pracy. Treść rozprawy podzielona została na 11 rozdziałów, które poprzedzone są „Wprowadzeniem”, „Abstractem” oraz „Uzasadnieniem podjęcia tematu”, przy czym Abstract to przetłumaczone na język angielski Wprowadzenie. Jednostronicowe „Uzasadnienie podjęcia tematu” – zgodnie z nazwą –

przedstawia motywację Doktorantki do podjęcia badań w zakresie modyfikacji materiałów DLC.

Pierwsze cztery rozdziały stanowią ok. 60 stronicowe wprowadzenie do tematyki badanych materiałów wraz z bogatym przeglądem literaturowym; 193 pozycje na 227 zamieszczonych w bibliografii. Doktorantka przedstawia kolejno powłoki diamentopodobne, ich właściwości i zastosowania, sposoby modyfikacji: bezpośredni – poprzez domieszkowanie oraz pośredni – poprzez osadzanie warstw, a także kwasy fosfonowe jako modyfikatory powierzchni.

W rozdziale piątym przedstawione zostały: cel główny oraz cele szczegółowe pracy doktorskiej, a ponadto teza i zakres pracy. Zwykle informacje takie umieszczane są w rozprawie wcześniej, niemniej ich bezpośrednie przedstawienie jest niewątpliwie zaletą pracy. Jedynie sformułowanie tezy pracy, że „zawartość tytanu w powłoce diamentopodobnej oraz struktura użytego do modyfikacji powłok Ti-DLC kwasu fosfonowego tworzącego warstwę samoorganizującą ma wpływ na właściwości fizykochemiczne powierzchni” wydaje się być zbyt ogólnikowe i oczywiste.

Następnie Doktorantka przedstawia metody i techniki pomiarowe zastosowane podczas analizy struktury, morfologii oraz właściwości fizykochemicznych badanych materiałów. Wśród metod są: spektroskopia fotoelektronowa z zakresu promieniowania X (XPS), spektroskopia Ramana, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), mikroskopia siła atomowych (AFM), elipsometria spektroskopowa ze zmiennym kątem (VASE), goniometria, tribometria w skali nano, mikro i makro. Zestaw użytych metod pomiarowych jest bardzo bogaty, co niewątpliwie świadczy o kompleksowym i dogłębnym podejściu Autorki do analizy materiałów. Zabrakło jedynie informacji, jaki był udział Doktorantki w poszczególnych pomiarach, w szczególności, które z nich wykonywała osobiście, w których asystowała, a które były wykonane przez osoby trzecie, np. współautorów publikacji, w których zamieszczone były wyniki.

W rozdziale szóstym przedstawiony został sposób wytwarzania powłok DLC domieszkowanych tytanem oraz wyniki ich wstępnej charakteryzacji. Z pomiarów XPS uzyskano informację o procentowym składzie pierwiastkowym powłok, w tym o zawartości tytanu. Ponadto, na podstawie widm XPS wysokiej rozdzielczości dokonano analizy występowania atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 i sp^3 . Wyniki te były wsparte analizą widm

Ramana, w szczególności pasm D i G, ich położenia oraz stosunku intensywności. Wykonano również pomiary i analizę widm FT-IR, która potwierdziła wnioski wyciągnięte z wcześniejszych analiz widmowych. Na koniec wykonano obrazowanie SEM w celu określenia morfologii (topografii) powierzchni próbek. Analiza wszystkich wymienionych wyników przeprowadzona została w sposób rzetelny z podaniem odpowiednich odniesień literaturowych.

W rozdziale siódmym Doktorantka opisała wytworzenie warstw samoorganizujących kwasu fosfonowego na powierzchni powłok Ti-DLC metodą osadzania z fazy ciekłej. Zastosowano dwa rodzaje modyfikatorów: kwas n-decylofosfonowy (DP) oraz 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylo-fosfonowy (PFDP). Do oceny jakości uzyskanych warstw zastosowane zostały: spektroskopia FT-IR, mikroskopia SEM i AFM oraz elipsometria.

W kolejnych rozdziałach opisane zostały wyniki badań właściwości fizykochemicznych powierzchni wytworzonych układów warstwowych. Pierwszą badaną cechą była zwilżalność powierzchni. Doktorantka zmierzyła statyczny kąt zwilżania, a także dynamiczne kąty: postępujący i cofający, a zatem histerezę kąta zwilżania. Następnie dokonała drobiazgowej analizy uzyskanych wyników. Główny wniosek nie jest zaskoczeniem: powierzchnie próbek po osadzeniu warstwy kwasów fosfonowych stają się bardziej hydrofobowe, a w szczególności powierzchnia warstwy PFDP staje się superhydrofobowa. Dla wszystkich badanych układów policzona została również swobodna energia powierzchniowa oraz jej składowe: Lifshitz–van der Waalsa oraz kwasowo-zasadowa.

Rozdział dziewiąty zawiera wyniki badań tribologicznych oraz ich obszerną dyskusję. Pomiary tarcia przeprowadzone zostały dla różnych sił nacisku i co z tym się wiąże, różnych powierzchni styku. W tym celu zostały użyte różne urządzenia: AFM dla sił nacisku w zakresie nanoniutonów, mikrotribometr T-23 – w zakresie mikroniutonów oraz tribometr typu trzpień-tarcza w zakresie miliniutonów. Oprócz wpływu rodzaju związku samoorganizującego na wartość współczynnika tarcia zbadany został również wpływ użytych do testów tarciovych przeciwpróbek.

W kolejnych rozdziałach Doktorantka zbadała stabilność warstw kwasów fosfonowych w różnych warunkach środowiska: w roztworach soli fizjologicznych TBS i PBS oraz pod wpływem promieniowania UV. W obu przypadkach mierzony był kąt zwilżania w zależności od czasu działania agresywnego czynnika środowiskowego. Ponadto, w kontekście

potencjalnych zastosowań biomedycznych, zbadany został stopień wzrostu bakterii na zmodyfikowanych powłokach Ti-DLC.

Ostatni rozdział rozprawy to podsumowanie i wnioski. Za najważniejszy z wniosków uznałbym wybór najkorzystniejszego układu pod względem właściwości tribologicznych, a mianowicie Ti-DLC1+PFDP z przeciwpróbką Si_3N_4 . Dla tego układu zostało zarejestrowane najmniejsze zużycie oraz tarcie, co wynika przede wszystkim ze struktury kwasu perfluorodecylofosfonowego składającego się z łańcucha fluorowego, co zapewnia nie tylko największą hydrofobowość spośród badanych próbek, ale również większe upakowanie w porównaniu z kwasem decylofosfonowym. Ponadto zbadano wpływ czynników środowiskowych na trwałość powłok określaną poprzez wartości kąta zwilżania mierzone dla różnych czasów ekspozycji na dany czynnik. Niekorzystne działanie soli fizjologicznych widoczne jest po ok. 400 h (zależnie od rodzaju podłoża i kwasów fosfonowych), natomiast stopniowy degradujący wpływ UV na warstwy fosfonowe widoczny jest już od początku ekspozycji.

Ogólnie rozprawa robi dobre wrażenie, zarówno pod względem merytorycznym, jak i redakcyjnym. Pod względem merytorycznym, z uznaniem podkreślam dużą liczbę użytych metod i technik badawczych oraz skrupulatną analizę uzyskanych wyników. Znalazła się jednak w pracy pewna liczba usterek i niejasności. Swoje komentarze i pytania przedstawię w kilku grupach; zacznę od spraw merytorycznych.

1. Analizując tarcie Doktorantka zakłada tylko dwie jego składowe: adhezyjną i zużyciową, pomijając zupełnie tzw. efekt stick-slip. Jakie jest uzasadnienie takiego podejścia?
2. Przy porównywaniu tarcia w różnych skalach istotna jest informacja o ciśnieniu kontaktowym. Czy wielkość ta była obliczana dla prezentowanych w pracy wyników pomiarów tribologicznych?
3. W jaki sposób na prezentowanych obrazach SEM (Rys. 40) można było zaobserwować „zaadsorbowane molekuly modyfikatorów” (str. 100)? Widoczne są raczej cechy topograficzne warstw molekularnych, a nie indywidualne molekuly.
4. Niejasna jest rola zawartości wodoru i wpływ na strukturę materiałów diamentopodobnych. Z jednej strony Doktorantka stwierdza, że udział wodoru jest korzystny, gdyż hamuje tworzenie grafitu (str. 18), ale z drugiej strony pokazuje tabelę (Tab. 1), z której wynika, że wraz ze wzrostem udziału procentowego wodoru w materiale udział frakcji węgla sp^3 maleje. Jak to pogodzić?

5. Bardzo ciekawe wyniki uzyskano badając wpływ materiału przeciwpróbek na wartości współczynnika tarcia. Okazało się, że wartość współczynnika tarcia zależy od twardości, modułu Younga, a także chropowatości przeciwpróbek. Czy możliwe jest rozróżnienie wpływu poszczególnych czynników? Który z nich ma największe znaczenie?
6. W rozdziale 11 na stronie 155 znalazł się wniosek, że „w przypadku powłok zmodyfikowanych kwasami fosfonowymi to składowa Lifshitz–van der Waalsa ma większy wpływ na zahamowanie wzrostu bakterii zarówno *E. coli* jak i *S. aureus* aniżeli składowa kwasowo-zasadowa”. Jednak analizując wykresy wzrostu bakterii od składowej LW (Rys. 62) nie widać takiej zależności. Dla *E. coli* wzrost bakterii wynosi od 60% do 100% bez względu na wartość składowej LW, zmieniającej się od kilku do 40 mJ/m². Dla bakterii *S. aureus* wzrost bakterii wynosi niewiele ponad 0%, zarówno dla PFDP (ok. 6 mJ/m²), jak i DP (ponad 30 mJ/m²).
7. Rys. 56 przedstawia wartości kąta zwilżania w zależności od czasu zanurzenia badanych powierzchni w roztworach soli fizjologicznych. Przy wartości zero na osi czasu widocznych jest po kilka punktów dla tej samej powierzchni, co sugeruje duże zmiany kąta zwilżania już po krótkim (prawdopodobnie w zakresie minut) zanurzeniu. Czy tak jest w istocie? Jeśli tak, to z czego wynikają tak duże zmiany?
8. Warstwy fosfonowe są mocno wrażliwe na promieniowanie UV. Czy jest jakiś pomysł, jak uniknąć związanego z tym obniżenia trwałości? Oczywiście poza wymianą podłoża z domieszką tytanu na inne.

Kolejną grupę uchybień stanowią nieścisłości terminologiczne.

1. W rozprawie często pojawia się określenie „wiązania sp² i sp³”. sp, sp² i sp³ oznaczają rodzaje hybrydyzacji orbitali atomowych, a nie same wiązania. Wiazania natomiast mogą być typu np. sigma czy pi, pomiędzy atomami charakteryzującymi się jakimś rodzajem hybrydyzacji. Jak rozumiem, jest to skrócone określenie wiązań występujących pomiędzy dwoma atomami węgla o takiej samej hybrydyzacji typu sp² lub odpowiednio sp³?
2. Pojęcie „adhezja” używane jest w rozprawie zarówno jako określenie zjawiska, jak i jedna z miar tego zjawiska. Sugerowałbym używanie terminu „siła adhezji” obok „pracy adhezji”.

W rozprawie znalazło się również kilka niepoprawności i niezręczności językowych, wynikających głównie z bezpośredniego tłumaczenia z języka angielskiego. Pozwolę sobie kilka przytoczyć.

1. Często stosowanym przez Doktorantkę słowem jest „depozycja” (warstw lub powłok). Myślę, że powszechnie przyjętym terminem w polskojęzycznej literaturze naukowej jest jednak „osadzanie”.
2. Polska nazwa jednostki siły to niuton, a nie „newton”.
3. Co to jest „bubler”?
4. „ewakuacja komory” czy lepiej opróżnianie komory?
5. „wzrost właściwości tarciovych (str. 60) – mało precyzyjne.
6. „jak podaje literatura” – wielokrotnie użyte, lepiej przytaczać konkretne źródła, również podając nazwiska pierwszych autorów lub kierowników grup.
7. „medium występujące w organizmie człowieka” (str. 142) – określenie trochę spirytystyczne.

Pod względem ortograficznym, gramatycznym i stylistycznym, rozprawa została napisana poprawnie, bez większych nieprawidłowości. Błędów i usterek edytorskich też jest niewiele.

Przytoczone uchybienia oraz nieścisłości, nie umniejszają znacząco wartości rozprawy, którą oceniam wysoko, jako rzetelnie wykonaną, zarówno pod względem merytorycznym, jak i redakcyjnym. Doktorantka zaproponowała układ warstw o korzystnych właściwościach tribologicznych, wykorzystwała liczne metody i techniki eksperymentalne, by określić właściwości fizykochemiczne badanych powłok, uzyskując spójny zestaw wyników pomiarowych. Wyniki poddane zostały starannej analizie porównawczej, z wyjaśnieniami większości różnic obserwowanych pomiędzy próbkami. W opisach materiałów i metod oraz w dyskusji wyników Doktorantka odnosiła się do licznie i trafnie wybranych źródeł literaturowych. Ostatecznie, poprawnie sformułowała wnioski, które mają uzasadnienie w przedstawionych wynikach. Wyniki badań zostały opublikowane w dziewięciu artykułach, które ukazały się w czasopismach z listy JCR, z których w jednym Doktorantka była pierwszą autorką. Ponadto prezentowane były na licznych konferencjach zarówno w formie wystąpień ustnych, jak i plakatów.

Biorąc pod uwagę powyższą ocenę stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule

naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (ze zmianami w Dz. U. z 2005 r., nr 164 poz. 1365) w zakresie przyznawania tytułu doktora nauk chemicznych w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplinie nauki chemiczne, i wnoszę o dopuszczenie mgr Mileny Prowizor do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Arkadiusz Płot