

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Ilony Marii SCUDŁO pt.:

**„Funkcjonalizowane nanomateriały węglowe
jako komponenty uszlachetniające przemysłowe środki smarowe”**

1. Podstawa opracowania

Recenzję rozprawy doktorskiej wykonano na podstawie pisma Przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej Pani Prof. dr. hab. inż. Doroty Neugebauer, z dnia 8 października 2025 r., uchwała nr 103/2025 Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej. Przedstawiona do recenzji praca, której promotorem był Pan prof. dr. hab. inż. Sławomir Boncel, a opiekunem pracy była Pani dr inż. Julia Woch, zrealizowana została na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Przedstawiona do recenzji praca realizowana była w ramach programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pn. „Doktorat Wdrożeniowy”, V edycja.

2. Aktualność rozprawy

Systematyczny wzrost wymagań dotyczących jakości przemysłowych środków smarowych czyni niezbędnym poszukiwania nowych rozwiązań, w szczególności w zakresie komponentów zwiększających trwałość mechanizmów trących i wpływających na wydłużenie ich czasu eksploatacji. Kluczowym zagadnieniem jest kształtowanie właściwości eksploatacyjnych środków smarowych poprzez ilościowy i jakościowy dobór komponentów celem uzyskania wysokojakościowych materiałów smarowych o prognozowanych właściwościach. Zapewnienie trwałości eksploatacyjnej skojarzeń trących, odpowiedniej do warunków pracy węzłów kinematycznych jest jednym z ważniejszych aspektów prac eksperymentalnych, które uwzględniają między innymi zagadnienia kształtowania warstwy wierzchniej poprzez dobór materiałów konstrukcyjnych, specjalną obróbkę ich powierzchni, nanoszenie cienkich powłok oraz dobór środków smarowych. Środki smarowe spełniają ważną rolę w systemie tribologicznym, a ich głównym zadaniem jest ochrona przed nadmiernym zużyciem powierzchni roboczych. Trwałość eksploatacyjna smarowanych węzłów trących zależy między innymi od rodzaju środka smarowego stanowiącego zazwyczaj mieszaninę oleju bazowego i pakietu dodatków uszlachetniających. Konwencjonalne dodatki takie jak organiczne, metaloorganiczne i nieorganiczne związki chemiczne zawierają aktywne pierwiastki, które podczas pracy węzła tarcia pod wpływem nacisku, temperatury i oddziaływania czynników środowiska niejednokrotnie ulegają przemianom chemicznym w kontakcie z materiałem podłoża. Zachodzące procesy mogą w istotny sposób przyczynić się do modyfikacji technologicznej warstwy wierzchniej i utworzenia eksploatacyjnej warstwy wierzchniej o zwiększonej odporności na zużycie. Środki smarowe, w szczególności przeznaczone do smarowania wysoko obciążonych

systemów wymagają stosowania dodatków uszlachetniających o charakterze przeciwdrożdżycowym, przeciwzatarciowym czy modyfikatorów tarcia. W literaturze przedmiotu zauważalny jest wzrost zainteresowania różnorodnymi formami nanostruktur węglowych a w szczególności fulerenami, nanorurkami, grafenem ze względu na możliwość ich chemicznej funkcjonalizacji i uzyskania materiałów o specyficznych i unikalnych właściwościach, o szerokim spektrum zastosowań.

Wybór tematyki pracy uważam za celowy i szczególnie cenny zarówno w aspekcie naukowym, technologicznym oraz aplikacyjnym. Recenzowana praca doktorska wpisuje się w aktualne trendy badań ukierunkowanych na stosowanie nanostruktur węglowych jako komponenty środków smarowych i wnosi wymierne korzyści poznawcze oraz użytkowe.

3. Charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Ilony Marii Scudło pt. *„Funkcjonalizowane nanomateriały węglowe jako komponenty uszlachetniające przemysłowe środki smarowe”* została zrealizowana w ramach doktoratu wdrożeniowego, w ścisłej współpracy z firmą przemysłową.

Rozprawa została przygotowana zgodnie z klasycznym układem, zawiera przegląd literatury, metodykę badań, opis eksperymentów naukowych i prac wdrożeniowych, wyniki badań i dyskusję wyników, podsumowanie i wnioski końcowe. Przedstawiona do recenzji praca zawiera 7 rozdziałów, w tym część literaturową (rozdział 1), doświadczalną (rozdział 2) i wdrożeniową (rozdział 3) oraz podsumowanie (rozdział 4) i wnioski (rozdział 5). Praca doktorska liczy aż 262 strony, w tym 55 stron to przegląd literatury, 86 stron zajmuje część doświadczalna, 53 strony liczy część wdrożeniowa. Autorka odwołuje się do 363 pozycji literaturowych obejmujących zarówno publikacje naukowe, normy i strony internetowe. Rozprawa doktorska zawiera wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów, streszczenie w języku polskim i języku angielskim, dalsze kierunki rozwoju tematyki projektu doktorskiego, wykaz dorobku naukowego uzyskanego podczas realizacji projektu doktorskiego, dalsze kierunki badań oraz wykaz pozostałych osiągnięć Doktorantki.

Uwagi dotyczące recenzowanej pracy przedstawiono w dalszej części recenzji.

4. Zakres i cel rozprawy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Ilony Marii Scudło dotyczy zagadnień związanych z opracowaniem, na drodze chemicznej modyfikacji nanostruktur węglowych i oceną aplikacyjną sfunkcjonalizowanych nanomateriałów węglowych jako dodatki uszlachetniające środki smarowe. Przedstawiona do recenzji praca ma charakter wdrożeniowy, zatem ma wymiar nie tylko naukowy, ale również użytkowy. Przeprowadzone badania i osiągnięte rezultaty są zgodne z potrzebami firmy w zakresie opracowania innowacyjnych rozwiązań związanych z poprawą właściwości eksploatacyjnych środków smarowych, w tym wybranych olejów emulgujących i smarów.

Autorka we wprowadzeniu umotywowowała wybór tematyki badawczej, sformułowała cel pracy oraz zakres prac. Autorka w sposób syntetyczny scharakteryzowała rozwój nanotechnologii i jej wpływ na postęp w wielu dziedzinach nauki i przemysłu, w szczególności medycyny, elektroniki, inżynierii materiałowej czy technologii chemicznej. Autorka wskazała na rosnące zainteresowanie potencjałem aplikacyjnym nanostruktur węglowych o unikalnych właściwościach i coraz większe znaczenie nanomateriałów w nowoczesnych technologiach, w tym również w technice smarowniczej. Doktorantka zidentyfikowała problem dotyczący uzyskania stabilnej dyspersji nanomateriałów w cieczach technologicznych, co jest wymagane podczas opracowywania środków smarowych

i stanowi istotną przeszkodę szerokiego ich stosowania. Autorka na podstawie przeglądu literatury stwierdziła, że metody modyfikacji nanostruktur węglowych ukierunkowane są przede wszystkim na stosowaniu środków powierzchniowo czynnych lub mechanicznym rozdrabnianiu nanostruktur celem uzyskania stabilnych dyspersji. Autorka wskazała na możliwość rozwiązania problemu poprzez chemiczną modyfikację struktury nanomateriałów węglowych związkami chemicznymi, które sfunkcjonalizują powierzchnię nanomateriałów węglowych i umożliwią ich steryczną stabilizację w olejach, co doprowadzi do uzyskania stabilnego układu.

Doktorantka sformułowała cel rozprawy doktorskiej, którym było uzyskanie stabilnych dyspersji nanorurek węglowych i nanografenu w węglowodorowych bazach olejowych poprzez modyfikację związkami chemicznymi i uzyskanie materiałów o strukturze amfifilowej. Doktorantka podkreśliła znaczenie wyników badań naukowych dla rozwoju gospodarki smarowniczej w zakresie opracowywania nowych środków smarowych z udziałem sfunkcjonalizowanych nanostruktur węglowych.

W rozdziale pierwszym Autorka przedstawiła aktualny stan wiedzy w zakresie: nanomateriałów węglowych, ich budowy i właściwości (rozdz. 1.1), metod ich funkcjonalizacji opisanych w publikacjach naukowych (rozdz. 1.2.) oraz dyspergowalności związanej ze zdolnością nanostruktur węglowych do równomiernego rozproszenia w fazie ciekłej i metod wyznaczania stabilności dyspersji opartych na zjawisku rozpraszania światła oraz czynników wpływających na stabilność układów (rozdz. 1.3). Ponadto w rozdziale pierwszym Doktorantka przedstawiła ogólne informacje dotyczące środków smarowych, ich rodzaju, budowy i zastosowań oraz badań umożliwiających wyznaczenie charakterystycznych parametrów określających ich jakość (rozdz. 1.4.1 i rozdz. 1.4.2) oraz omówiła wpływ nanododatków w kontekście mechanizmu oddziaływania z powierzchnią wężła tarcia i scharakteryzowała nanododatki stosowane w środkach smarowych jako dodatki uszlachetniające (rozdz. 1.4.3).

Na podstawie przeglądu literatury Doktorantka zidentyfikowała problem badawczy, wskazując na możliwość modyfikacji chemicznej nanostruktur węglowych za pomocą wybranej metody funkcjonalizacji i odpowiednio dobranymi grupami funkcyjnymi, by uzyskać wymaganą dyspergowalność w węglowodorowych olejach bazowych smarów oraz olejowo-wodnych bazach cieczy obróbczych.

Doktorantka w części doświadczalnej realizowała eksperymenty dotyczące chemicznej modyfikacji nanorurek węglowych i nanografenu związkami chemicznymi (aminami alifatycznymi, alifatyczno-aromatycznymi i aminami o charakterze amfifilowym) zgodnie z przyjętą metodyką oraz oceniła właściwości fizykochemiczne i smarne sfunkcjonalizowanych nanomateriałów węglowych przygotowanych w formie dyspersji olejowych. W rozdziale 2 Doktorantka przedstawiła zakres prac zaplanowanych do wykonania podczas realizacji części doświadczalnej. Zakres prac dotyczył:

- opracowania metodologii badawczej – w oparciu o dokonany wybór adekwatnej do założeń ścieżki funkcjonalizacji nanomateriałów węglowych oraz wytypowanie jednostki funkcjonalizującej opracowano metodę chemicznej modyfikacji z użyciem grup funkcyjnych kotwiczonych na powierzchni nanostruktur węglowych; ogólny schemat chemicznej modyfikacji zaprezentowano w formie graficznej na przykładzie grafenu (rys. 13), natomiast charakterystykę prowadzonych syntez zestawiono w tabeli (tab. 8)
- opracowania metodyki badawczej - wybór specjalistycznych metod analitycznych, w tym spektroskopii Ramana, spektroskopii w podczerwieni FTIR, analizy termogravimetrycznej (TGA) i kriogenicznej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (*cryo*-TEM) do oceny jakości nanostruktur

- węglowych przed i po syntezie funkcjonalizacji; uzyskane wyniki wraz z interpretacją zamieszczono w formie tabel (tab. 13-23)
- opracowania optymalnych warunków modyfikacji chemicznej nanomateriałów węglowych – ocena wpływu temperatury, czasu i homogenizacji ultradźwiękowej na poziom funkcjonalizacji nanostruktur węglowych; ustalono optymalne warunki procesu dla każdego z typów modyfikacji, co zestawiono w tabeli, (tab. 12), i w formie graficznej dla MWCNs oraz nGr przy zastosowaniu zoptymalizowanych 4 metodyk, (rys. 24 , 25,26 i 27).
 - oceny wytworzonych sfunkcjonalizowanych materiałów węglowych zgodnie z opracowaną metodyką – uzyskane wyniki zamieszczono w tabelach (tab. 13-23), w których przedstawiono wyniki otrzymanych pochodnych z uwzględnieniem wszystkich typów modyfikacji; uzyskane wyniki przedstawiono w formie opisowej, a poziom funkcjonalizacji dla wszystkich wytworzonych nanomateriałów zestawiono w tabeli (tab. 24)
 - opracowania sposobu dyspergowalności nanomateriałów węglowych w bazach olejowych – w wybranych węglowodorowych bazach olejowych (SN-650, SN-150, SN-100) zdyspergowano sfunkcjonalizowane nanomateriały węglowe zgodnie z przyjętym schematem postępowania zobrazowanym w tabeli (tab. 25), wyniki oceny stabilności zamieszczono w tabeli (tab. 26) oraz w formie graficznej (rys. 28); oceniono lepkość dyspersji w zależności od długości łańcucha węglowodorowego jednostki funkcjonalizującej, wyniki zamieszczono w formie graficznej (rys. 29-30); uz.
 - oceny stabilnych dyspersji metodami wykorzystującymi zjawisko rozpraszania światła – wybrane wyniki wraz z komentarzem zamieszczono w tabeli (tab.27)
 - oceny właściwości smarnych dyspersji olejowych i smarów – parametry wyznaczono zgodnie ze znormalizowaną metodą PN-EN ISO20623:2018-02; wyniki dla wybranych kompozycji w olejach bazowych zestawiono w tabeli (tab. 28) i na wykresach (rys. 31, 32); wyniki dla smaru litowego z dodatkiem nanomateriału węglowego z różnym rodzajem wiązania aminowego przedstawiono na rysunku 32.

W ramach realizacji prac badawczych opracowano dyspersje olejowe zawierające różnego rodzaju sfunkcjonalizowane nanomateriały węglowe jednakże do dalszych badań aplikacyjnych wybrano produkty charakteryzujące się stabilnością dyspersji i korzystnymi właściwościami smarnymi.

Doktorantka na podstawie doniesień literaturowych oraz analizy uzyskanych wyników zaproponowała mechanizm poprawy smarności kompozycji olejowych z opracowanymi nanomateriałami węglowymi, mechanizm tworzenia warstwy ochronnej w przypadku zastosowania funkcjonalizowanych nanorurek węglowych oraz mechanizm naprawczy przy wykorzystaniu funkcjonalizowanego nanografenu.

Zaproponowana przez autorkę metodologia badawcza umożliwiła wszechstronną ocenę: właściwości fizykochemicznych sfunkcjonalizowanych nanomateriałów węglowych, jakości uzyskanych dyspersji w węglowodorowych olejach bazowych oraz właściwości smarnych. Na podstawie uzyskanych rezultatów Doktorantka dokonała wyboru odpowiednich dyspersji do przygotowania produktów końcowych, w tym smaru i oleju emulgującego wzbogaconych nanomateriałami węglowymi, co było przedmiotem badań w części wdrożeniowej rozprawy doktorskiej (rozdz. 3 część wdrożeniowa).

W rozdziale 4 Doktorantka przedstawiła obszerne podsumowanie dotyczące części literaturowej, doświadczalnej, jak i wdrożeniowej pracy. Realizacja zaplanowanych eksperymentów umożliwiła osiągnięcie celu, którym było opracowanie stabilnych dyspersji nanomateriałów węglowych

przeznaczonych do stosowania jako dodatki uszlachetniające środki smarowe. Przedstawione obszernie podsumowanie stanowi omówienie poszczególnych rozdziałów i uzyskanych rezultatów, i jednoznacznie wskazuje na osiągnięcie zarówno celu naukowego jak i użytecznego.

Autorka w rozdziale 6 przedstawiła wnioski, które dokładnie charakteryzują osiągnięcia w obszarze realizowanych eksperymentów. W mojej opinii we wnioskach powinno się znaleźć kilka ogólnych stwierdzeń prowadzących do sformułowania podanych przez Autorkę wniosków naukowych i użytecznych.

Autorka, w rozdziale 6 podała kierunki rozwoju tematyki projektu doktorskiego, co z punktu widzenia postępu w technologiach nanostruktur węglowych, a w szczególności stosowania ich jako dodatki uszlachetniające środki smarowe jest w pełni uzasadnione. Zdobyta nowa wiedza została wykorzystana podczas składania nowych wniosków projektowych wspólnie z konsorcjantem przemysłowym oraz jako tematy o pokrewnej tematyce we wniosku subwencyjnym.

Realizacja projektu doktorskiego przyczyniła się do zwiększenia dorobku naukowego Doktorantki w zakresie publikacyjnym, patentowym i upowszechniania wyników na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym (rozdz. 7).

5. Merytoryczna ocena pracy

Rozprawę doktorską Pani mgr Ilony Scudło oceniam pozytywnie i stwierdzam, że przedstawione zagadnienia są ważne, a uzyskane rezultaty stanowią wartość dodaną prac badawczo-rozwojowych dotyczących kształtowania dodatków uszlachetniających na bazie nanostruktur węglowych wpływających na znaczną poprawę właściwości eksploatacyjnych środków smarowych, co zostało potwierdzone w badaniach wdrożeniowych.

Doktorantka podjęła się trudnego zadania opracowania nowych dodatków na bazie nanostruktur węglowych poprzez ich modyfikację związkami chemicznymi w procesie addycji nukleofilowej, kondensacji i estyfikacji. Do modyfikacji nanostruktur węglowych zastosowała, jako związki funkcjonalizujące, aminy alifatyczne (o długości łańcucha od C2 do C18), alifatyczno-aromatyczne i amfifilowe. Przeprowadzone procesy chemiczne umożliwiły uzyskanie sfunkcjonalizowanych wielościennych nanorurek węglowych oraz nanografenu, tworzących w olejach węglowodorowych stabilne dyspersje, co jest istotne podczas formułacji nowych produktów smarowych na bazie olejów wzbogaconych dodatkami uszlachetniającymi.

Zastosowane przez Doktorantkę procedury badawcze umożliwiły kompleksową ocenę właściwości fizykochemicznych, funkcjonalnych i użytkowych otrzymanych związków chemicznych. Przeprowadzone badania wymagały dużego nakładu pracy doświadczalnej, która została wykonana solidnie. Autorka zapoznała się z różnorodną metodyką badawczą, co może procentować w dalszej zawodowej pracy naukowej. Doktorantka zrealizowała eksperymenty dotyczące chemicznej modyfikacji nanorurek węglowych i nanografenu wybranymi aminami alifatycznymi, alifatyczno-aromatycznymi i aminami o charakterze amfifilowym, co umożliwiło osiągnięcie celu i uzyskanie stabilnych dyspersji nanostruktur węglowych w węglowodorowych bazach olejowych. Uzyskane rezultaty z powodzeniem mogą zostać opublikowane w czasopiśmie naukowym, gdyż posiadają znaczące walory nowości. Należy podkreślić fakt, że praca poza wartościami poznawczymi wykazuje aspekty aplikacyjne potwierdzone w części wdrożeniowej, a innowacyjność rezultatów potwierdzono poprzez zgłoszenie zastrzeżeń patentowych.

6. Ocena językowa i redakcyjna

Analiza przedstawionej do recenzji pracy pod względem językowym i redakcyjnym nie budzi większych zastrzeżeń. Podczas przygotowania tak obszernej pracy doktorskiej Autorka nie uniknęła popełnienia drobnych błędów językowych i redakcyjnych, a mianowicie:

1. Przetstawione w pracy przez Autorkę niektóre wykresy są bardzo niewielkich rozmiarów, a przez to są mało czytelne np. rys. 14 przedstawiający widma Ramana komercyjnych próbek grafenu
2. W pracy Autorka używa zamiennie określenia „młyn czterokulowy” i „aparat czterokulowy” (streszczenie str. 10 młyn czterokulowy, rozdz. 3. str. 25), właściwości tribologiczne
3. W pracy Autorka powołuje się na rysunki, które mają inną numerację (rozdz. 2.1.5, str. 143 – jest rys. 30-31 powinno być rys. 29-30).
4. W tabeli 8 w kolumnie drugiej opisującej typ produktu numer syntezy 26 brakuje informacji, danych,
5. Niejednokrotnie zauważyłam brak konsekwencji przy zapisie symboli próbek, np. jest stosowany niejednokrotnie zapis CNT zamiast CNTs, zarówno w tekście (np. str 48) lub na rysunkach np. rys. 7 (str 31)
6. Brak literki zmienia istotnie znaczenie np. rysunek 32 - jest „Obciążenie spawania” powinno być Obciążenie zespawania
7. Zamieszczone dane w tabeli 5 dotyczą klasyfikacji konsystencji smarów według NLGI – w opisie konsystencji smarów wkraść się błąd, nie występuje „standardowa konsystencja” itp.

Jednak powyższe niedociągnięcia redakcyjne nie obniżają mojej pozytywnej oceny w zakresie uzasadnienia wyboru tematyki, przeprowadzonych badań i wnioskowania w kontekście głównego celu badań.

7. Uwagi

Oceniając pozytywnie całość pracy proszę o ustosunkowanie się Doktorantki do poniższych kwestii.

1. W pracy zastosowano spektroskopię w podczerwieni FTIR do scharakteryzowania wiązań powstałych po modyfikacji związkami chemicznymi nanomateriałów węglowych. Wyniki tych analiz zostały przedstawione w tabelach 13-23. Uzyskane widma badanych próbek były wykonywane trzema technikami, proszę o wyjaśnienie co uzasadnia porównywanie widm wykonanych różnymi technikami.
2. Tribologia jest nauką o procesach zachodzących w ruchomym styku ciała stałego i zajmuje się opisem zjawisk tarcia, zużyciem i smarowaniem. W tym kontekście proszę o wyjaśnienie, co Doktorantka rozumie pod pojęciem właściwości tribologiczne.

Podsumowanie

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam: uzasadnienie podjęcia tematyki pracy na podstawie przeprowadzonej analizy stanu wiedzy i wymagań środków smarowych; opracowanie planu eksperymentu z uwzględnieniem wysokospecjalistycznej aparatury badawczej i ustalenie metodyki badań i oceny jakości wytworzonych dyspersji olejowych zawierających sfunkcjonalizowane nanomateriały węglowe wytwarzane narażonych na działanie promieniowania ultrafioletowego; wnikliwą analizę uzyskanych rezultatów.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego o charakterze aplikacyjnym, a Autorka wykazała się ogólną wiedzą teoretyczną i umiejętnościami prowadzenia prac naukowych.

Tematyka pracy wpisuje się w prognozowane trendy rozwojowe chemii nanostruktur węglowych związanych ściśle z badaniami na poziomie molekularnym, a przeprowadzenie syntez w sposób metodyczny celem pozyskania materiałów o unikalnych właściwościach stanowi wartość dodaną pracy w dyscyplinie nauki chemiczne.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska spełnia wszelkie wymagania Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Ustawa z dnia 14 marca 2023r., Dz. U. z 2016 r. poz. 882 i 1311 z późniejszymi zmianami) oraz Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742). W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie Pani mgr Ilony Scudło do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez autora