



Opole, 09.12.2025 r.

dr hab. Dawid Siodłak, prof. UO

RECENZJA

rozprawy doktorskiej „Funkcjonalizowane nanomateriały węglowe jako komponenty uszlachetniające przemysłowe środki smarne” Pani magister Ilony Marii Scudło ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne

Opis rozprawy

Układ tekstu. Przedłożona rozprawa doktorska w postaci jednolitego manuskryptu liczy łącznie 263 strony wliczając stronę tytułową. Układ pracy następujący: strona tytułowa, podziękowania, spis treści, wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń, streszczenia w języku polskim i angielskim, wprowadzenie (motywacja, cel i hipoteza badawcza), część literaturowa obejmująca 58 stron oraz 4 podrozdziały z dalszymi podrozdziałami, część doświadczalna obejmująca 92 strony i składająca się z części badawczej oraz części eksperymentalnej z dalszymi podrozdziałami, część wdrożeniowa obejmująca 56 stron składająca się z 5 podrozdziałów, podsumowanie, wnioski, dalsze kierunki rozwoju tematyki, wykaz publikacji, patentów i wystąpień konferencyjnych w czasie realizacji projektu doktorskiego, wykaz pozostałego dorobku, bibliografia. Generalnie układ klasyczny, charakterystyczny dla prac w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych.

Styl pracy. Praca napisana czcionką Times New Roman, 12 pkt, z odstępem między wierszami, justowana, bez wcięć akapitów. Tytuły rozdziałów i podrozdziałów wyróżnione w tekście: rozmiarem i pogrubieniem czcionki, dużymi literami, kapitalikami, w tym kombinacją w/w sposobów. Rozdziały i podrozdziały oznaczone numerycznie, z hierarchią dziesiętną wielopoziomową. Rysunki i tabele zasadniczo jednolite stylem, dobrej jakości, opatrzone legendą. Literatura przedstawiona numerycznie, w nawiasach kwadratowych, najczęściej na końcu zdania, przed kropką.

Bibliografia. Przedłożona praca obejmuje 363 cytowane pozycje literaturowe, co jest liczbą znaczną. Obejmują one zakres lat 1962–2030, przy czym ponad 1/3 z ostatniej dekady, a 321 pozycje (90%) są przypisane części literaturowej. Zdecydowanie przeważają artykuły w czasopismach, takich jak *Carbon*, *Lubricants*, *ACS Omega*, *Chemical Physics Letters*, czy *Nanomaterials*, co świadczy o dobrym doborze literatury i jej zgodności z tematyką pracy.

Opis merytoryczny rozprawy

Wprowadzenie i część literaturowa. Wprowadzenie przedstawia uzasadnienie wyboru tematyki badawczej, realizację w konsorcjum z ORLEN OIL projektu badawczego pt. „Polepszenie właściwości eksploatacyjnych przemysłowych środków smarowych za pomocą nanododatków” (POIR.04.01.04-00-0017/20-00) w okresie lat 2020-2023. Celem projektu było opracowanie i wprowadzenie na rynek smaru plastycznego oraz olejów obróbczych: emulgującego i nieemulgującego zawierających różne tzw. nanododatki zastępujące lub uzupełniające konwencjonalne dodatki uszlachetniające. Jako te dodatki wybrano modyfikowane nanorurki węglowe i grafen tworzące stabilne dyspersje w oleju bazowym, poprzez nadanie im kontrolowanej morfologii, co jest wyrażone w celu projektu doktorskiego i sformułowanej tezie badawczej.

W części literaturowej przedstawiona jest krótka charakterystyka nanomateriałów węglowych, w szczególności nanorurek, oraz co istotne z perspektywy osiągnięcia w zakresie nauk chemicznych, ich funkcjonalizację z podziałem na metody kowalencyjne i niekowalencyjne. Szczególny nacisk położony jest na metody funkcjonalizacji kowalencyjnej, z opisem podstawowych typów, co przygotowuje podstawę pod wybór metody w części eksperymentalnej i usadowienia pracy w nurcie badań chemicznych. W kolejnym, stosunkowo obszernym podrozdziale, przedstawiony jest opis dyspergowalności nanorurek węglowych oraz nanografenu w ciekłych mediach. Jest to cecha fizyczna kluczowa w aplikacyjności badanych materiałów i określenia korelacji pomiędzy dyspergowalnością a strukturą molekularną. Na koniec następuje generalny opis produktów smarnych, w tym nanomateriałów węglowych jako dodatków uszlachetniających, co płynnie przenosi czytelnika do części doświadczalnej.

Część doświadczalna. W tej części w pierwszej kolejności przedstawiono wykaz oraz charakterystykę prowadzonych syntez. Jako substrat makromolekularny wybrano cienkie wielościennie nanorurki węglowe, których dotyczy większość syntez. Drugim makromolekularnym substratem był grafen w formie nanoproszku. Oba materiały scharakteryzowano wykorzystując spektroskopię Ramana, w podczerwieni (FTIR), analizę termogravimetryczną (TGA), oraz transmisyjną mikroskopię elektronową (cryoTEM). Jako sposób modyfikacji substratów makromolekularnych wybrano tworzenie wiązań kowalencyjnych ze związkami małowcząsteczkowymi, wybranymi aminami i alkoholami.

Łącznie w pracy stabelaryzowano 31 syntez. Pierwszy typ syntezy dotyczy utworzenia wiązania kowalencyjnego pomiędzy atomem węgla makromolekularnego substratu a atomem azotu aminy zastosowanej do jego funkcjonalizowania. W tym celu zastosowano 18 pierwszorzędowych amin alifatycznych o liniowym, nierozgałęzionym szkielecie węglowym (od etyloaminy do heksakozanaminy), jak również dwufunkcyjny 1,3-

diaminopropan-2-ol, oraz pierwszorzędowe aminy aromatyczne (*N,N*-dietylo-*p*-fenylenodiaminę i 3,3-dihydroksybenzydynę). W przypadku grafenu wykonano krótszą serię 5 syntez, z zastosowaniem heksylo-, decylo-, oraz heksadecyloaminy, jak również 1,3-diaminopropan-2-olu i 3,3-dihydroksybenzydyny. Drugim typem reakcji było utlenianie nanorurek poprzez zastosowanie mieszaniny kwasu siarkowego i azotowego, w celu wytworzenia grup karboksylowych, a następnie ich dalszą modyfikację poprzez utworzenie wiązania amidowego z heksylo- oraz dodecyloaminą, jak również wiązania estrowego stosując oktan-1-ol oraz 5-fenylopentan-1-ol.

Reakcje syntezy optymalizowano stosując nanorurki i wybrane substraty. Badano wpływ następujących parametrów reakcji: temperatury, czasu prowadzenia syntezy, oraz homogenizacji ultradźwiękowej (sonikacji) mieszaniny reakcyjnej. Na podstawie serii reakcji z *n*-heksyloaminą wykazano, że z przedziału temperatur 20-100 °C, największy procentowy poziom funkcjonalizacji zachodzi w temperaturze 80 °C. Analogicznie, dla tego samego produktu określono wpływ czasu reakcji, w przedziale 1 minuta – 3 doby. Największy poziom funkcjonalizacji otrzymano dla reakcji prowadzonej przez 24 godziny. Określono również wpływ sonikacji, określając optymalne parametry dla każdego typu syntezy.

Charakterystykę produktów oraz wpływ analizowanych parametrów reakcji określono zasadniczo poprzez analizę widm w podczerwieni (FTIR), szczególnie w zakresie obecności i intensywności drgań rozciągających, jak również z wykorzystaniem analizy termogravimetrycznej (TGA) i szacowaniem ubytku masy produktu. Oprócz tego zastosowano również obrazowanie cryo-TEM oraz spektroskopię Ramana.

W dalszej kolejności przeprowadzono badania dyspergowalności wybranych zmodyfikowanych nanorurek oraz grafenu w trzech wytypowanych olejach mineralnych, stanowiących powszechnie stosowaną bazę produktów smarnych. Oznaczono, m.in. rozkład wielkości cząstek oznaczony metodą dynamicznego, wielokrotnego rozpraszania światła (DLS). Określono również zależność lepkości od długość łańcucha węglowodorowego jednostki funkcjonalizującej. Opracowano sposób i warunki sporządzania dyspersji nanomateriałów w olejach bazowych. Uzyskano stabilne dyspersje modyfikowanego nanomateriału węglowego. W rezultacie, wytypowano pochodne, które mogą stanowić najlepszy dodatek funkcyjny dla wybranej bazy olejowej.

Następnie określono właściwości smarne uzyskanych dyspersji. Określono wpływ rodzaju wiązania pomiędzy nanomateriałem węglowym a jednostką funkcjonalizującą, jak również długości jej łańcucha węglowego, na właściwości smarne układu. Wykazano, że poprawa właściwości smarnych zależy od zastosowanego substratu małowcząsteczkowego.

W części wdrożeniowej dokonano analizy rynku oraz przeglądu zastrzeżeń i zgłoszeń patentowych dotyczących nanomateriałów węglowych jako dodatków funkcyjnych do produktów smarnych. Przeprowadzono badania i testy aplikacyjne produktów smarnych zawierających w swoim składzie dodatek funkcjonalizowanego nanomateriału węglowego.

Wykazano, że nanomateriały węglowe wykazują poprawę właściwości tribologicznych i mogą być stosowane jako zamienniki konwencjonalnych dodatków uszlachetniających. Opracowane smary plastyczne oraz oleje emulgujące charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami przeciwzatarciowymi i przeciwzużyciowymi w odniesieniu do obecnie znanych produktów tego typu, dzięki udziałowi chemicznie modyfikowanych nanomateriałów węglowych.

Przedstawione wyniki w przedłożonej do recenzji rozprawie doktorskiej zostały również ujęte w formie dwóch publikacji w czasopismach polskich (Polska Chemia, Przemysł Chemiczny), publikacji zagranicznej (ACS Omega), dwóch zgłoszeń patentowych, oraz osiemnastu wystąpieni konferencyjnych (posterów i komunikatów ustnych).

Uwagi

Generalnie całość pracy jest logiczna i zrozumiała, tym niemniej wyjaśnienie niektórych aspektów byłoby korzystne.

Przedstawiona w części badawczej charakterystyka uzyskanych produktów, to znaczy zmodyfikowanych nanorurek i nanografenu, szczególnie za pomocą widm FTIR i Ramana wymagałaby pewnego uszczegółowienia, np. z podaniem wartości odpowiednich pasm w widmie i ich opisie w tekście. Warto jednak zauważyć, że zostało to lepiej przedstawione w publikacji (<https://doi.org/10.1021/acsomega.5c07880>), która jest wynikiem pracy doktorskiej, a w której Autorka pełni kluczową rolę.

Opis stosowanej sonikacji nie jest do końca jasny. Nie jest jednoznacznie wyjaśniona różnica pomiędzy sonikacjami oznaczonymi jako S1 i S2. Z literalnego zapisu na rysunku 21 wynika, że sonikację S1 zastosowano po zmieszaniu obu substratów, natomiast w kolejnym zapisie wynika, że sonikację S1 zastosowano najpierw do roztworu nanorurek w toluenie, a następnie zastosowano sonikację S2, po podaniu aminy. Nie odniesiono się również do danej z Tabeli 11, w której reakcja bez sonikacji prowadzi do większego poziomu funkcjonalizacji.

Pewną uwagę zwraca badanie wpływu czasu prowadzenia modyfikacji nad doбором optymalnych warunków reakcji chemicznej (str. 93), gdzie przebieg reakcji zaplanowano w przedziale czasu 1 minuty. W mojej opinii jest to technicznie trudne i przede wszystkim zastanawia celowość wyboru tak krótkiego czasu, co warto byłoby wyjaśnić w tekście.

W podrozdziale 2.1.2 brakuje wskazania wybranego nanografenu (str. 89), tak jak w przypadku nanorurek. Jest on dopiero na stronie 226, co w pewien sposób utrudnia czytanie tekstu.

Rysunek 27 (str. 101) wskazuje, że tworzenie wiązania estrowego zachodzi w obecności katalizatora kwasowego, jednak w metodyce 4 (str. 161) nie został on ujęty, bądź reakcji z jego udziałem nie prowadzono.

W metodykach 3 i 4 (str. 161 i 162) produkt przemywano heksanem - w celu usunięcia nadmiaru aminy, lub wodą - aż do całkowitego usunięcia nadmiaru alkoholu. Nie jest jednak podane w jaki sposób określono całkowite usunięcie nieprzereagowanego małowcząsteczkowego substratu.

Praca zawiera kilka przeniesień z języka angielskiego (References, str. 238; 1-heksacosanamina, str. 82), tzw. literówek (N,N-dietylo-p-fenylenodiamina, str. 83; alkohol, str. 101), czy też skrótów myślowych (nanomateriały węglowe o hybrydyzacji sp², str. 14). Należy jednak podkreślić, że jest to typowe, zwłaszcza w tak obszernych tekstach, i generalnie liczba tego typu nieścisłości językowych jest relatywnie bardzo mała.

Podsumowanie

Podstawą przedłożonej do oceny rozprawy doktorskiej jest synteza serii związków organicznych, w której substratami był materiał wielkocząsteczkowy, wybrane nanorurki lub grafen, oraz substrat małowcząsteczkowy, wybrane aminy alifatyczne i aromatyczne oraz alkohole. Celem syntezy było utworzenie wiązania kowalencyjnego pomiędzy substratem wielkocząsteczkowym a małowcząsteczkowym. Syntezę realizowano w bezpośredniej reakcji aminy z nanomateriałem węglowym poprzez addycję grupy aminowej lub wstępne wytworzenie grup karboksylowych na powierzchni substratu wielkocząsteczkowego w reakcji utlenienia, a następnie wytworzenie wiązań amidowych lub estrowych, stosując odpowiednio aminę lub alkohol, w reakcji substytucji przy acylowym atomie węgla grupy karboksylowej nanomateriału. Strukturę otrzymanych produktów, zmodyfikowanych nanorurek oraz grafenu, z różnymi typami łańcuchów węglowych oraz typem wiązania kowalencyjnego, potwierdzono metodami spektralnymi, poprzez analizę widm w podczerwieni oraz Ramana, jak również za pomocą analizy termogravimetrycznej oraz obrazów kriogenicznej transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Dalszych dowodów potwierdzających otrzymanie docelowych produktów dostarcza określenie ich własności fizycznej, dyspergowalności, odmiennej od substratu wielkocząsteczkowego, a która to cecha stanowi o walorze aplikacyjnym zsyntezowanych materiałów. Podjęto również optymalizację warunków syntezy związków, poprzez zmianę takich parametrów reakcji jak temperatura, czas, sonikacja. Przeprowadzone analizy

potwierdzają dobrą stabilność układu w przypadku materiału modyfikowanego oraz gorszą stabilność układu z użyciem materiału niemodyfikowanego.

Na tej podstawie stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska klasyfikuje się w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Wniosek końcowy

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej „Funkcjonalizowane nanomateriały węglowe jako komponenty uszlachetniające przemysłowe środki smarne” Pani magister Ilony Marii Scudło, stwierdzam, że praca spełnia kryteria określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. (Dz. U. 2018, poz. 1668). Wnioskuje o dopuszczenie magister Ilony Marii Scudło do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora.

Jednocześnie, ze względu na poziom merytoryczny opracowania, zastosowanie szeregu metod, wartość aplikacyjną uzyskanych wyników, kompetencjami Doktorantki w zakresie planowania badań oraz opracowania wyników, wnioskuje o wyróżnienie pracy.

Podpisano odręcznie przez autora

2025-12-09