

OPINIA
o rozprawie doktorskiej mgr. inż. Kamila KORASIKA

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie pisma prof. dr hab. inż. Agaty Jakóbi-Kolon, przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej z dnia 15 października 2025 r. (znak RDICH.512.7.2025) z informacją o uchwale wymienionej Rady powierzającej mi zrecenzowanie pracy doktorskiej mgr. inż. Kamila Korasiaka zatytułowanej *Funcjonalizowane nanomateriały krzemionkowe i ich zastosowanie jako komponenty środków smarowych* oraz zgodnie z umową o dzieło nr UMC/3565/2025.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska opracowana pod kierunkiem dr hab. inż. Katarzyny Szymańskiej, prof. PŚI była wykonana w Sieci Badawczej Łukasiewicz-ICSO „Błachownia” przy wsparciu dr Julii Woch w charakterze opiekuna pomocniczego. Opiniowana rozprawa zrealizowana była w ramach programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego pod nazwą „Doktorat wdrożeniowy” (V edycja).

Opinię sporządziłam na podstawie dostarczonej dysertacji Doktoranta oraz przy uwzględnieniu kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora zgodnie z art. 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. z późniejszymi zmianami.

Ocena problematyki badawczej i cel pracy

Od kiedy ludzkość wynalazła i zaczęła stosować najpierw proste a potem bardziej skomplikowane maszyny, zaczęto używać różnorodnych środków smarujących (smarów) dla ograniczenia tarcia między ruchomymi ich częściami a w konsekwencji ich zużycia, co czyni te urządzenia bardziej sprawnymi i efektywnymi. Dodatkowo stosowanie smarów zwykle chroni elementy maszyn przed korozją i zanieczyszczeniami, uszczelnia powierzchnie oraz poprawia odprowadzanie ciepła skutkując pożądanym wzrostem bezpieczeństwa (np. ogranicza awarie w wyniku przegrzania), co łącznie obniża koszty eksploatacji oraz przedłuża żywotność urządzeń zwiększając ich niezawodność operacyjną. Dlatego wciąż trwają badania nad opracowaniem coraz bardziej skutecznych środków smarowych oraz rozwój tribologii, interdyscyplinarnej nauki zajmującej się tarciami, zużyciem i smarowaniem ruchomych powierzchni, co ma kluczowe znaczenie dla projektowania maszyn i wydłużenia ich żywotności. Należy tu dodać, że współczesne środki smarowe to zazwyczaj złożone układy zawierające bazowe smary z dodatkiem różnych substancji funkcyjnych poprawiających ich cechy jakościowe. Poza wymaganiami efektywności smarnej w założonych warunkach pracy urządzenia, obecnie znaczną wagę przy opracowywaniu formułacji smarnych, niezależnie od skuteczności działania i ograniczonymi kosztami, przywiązuje się do braku toksyczności jej komponentów.

W ten nurt badań wpisuje się rozprawa doktorska mgr. inż. Kamila Korasiaka, której celem było opracowanie środków smarujących z dodatkiem funkcjonalizowanej nanokrzemionki. Związki krzemu od lat cieszą się szczególną uwagą, jako dodatki do różnych materiałów, ze względu na ich niską cenę, ogólną dostępność a także wysoką stabilność termiczną oraz

podatność do funkcjonalizacji, co uzasadnia wybór kierunku badań dokonany przez Doktoranta.

Struktura i zawartość dysertacji

Przedstawiona do oceny praca doktorska jest napisana w tradycyjnym układzie oraz liczy 147 stron. Główne jej elementy obejmują część dotyczącą charakterystyki stanu wiedzy z zakresu tematyki pracy oraz rozdział prezentujący wyniki przeprowadzonych badań i ich omówienie. W swym składzie rozprawa zawiera także część wdrożeniową zawierającą opis wykonanych badań aplikacyjnych (s.83 do s.107). Ta część, jako niejawna, zgodnie z wymogami, będzie oceniana, jako osobny, niejawny element niniejszej recenzji.

Opinia dotycząca głównej – jawnej części ocenianej pracy doktorskiej

Po ogólnym *Wprowadzeniu* do tematyki pracy (2 strony) zamieszczona jest *Część literaturowa* (34 strony), na podstawie, której sformułowany jest *Cel pracy, teza badawcza i skrócony opis metodologii badawczej* (3 strony). Dalej zamieszczony jest najistotniejszy rozdział dysertacji, a mianowicie *Wyniki i ich dyskusja* (33 strony). Z kolei, w strukturze dysertacji (rozdz. 5), znajduje się wspomniana już wyżej niejawna *Część wdrożeniowa* (24 strony). Po niej opisane są *Metody badawcze* (rozdz. 6), w tym sposób syntezy krzemionki a szczególnie jej funkcjonalizacji oraz syntezy amidów. Tam też opisane są stosowane w pracy metody oceny właściwości tribologicznych oraz właściwości fizykochemicznych otrzymanych produktów a w końcu scharakteryzowane są *Materiały i odczynniki* (rozdz. 7). Całość kończy *Podsumowanie i wnioski* (2 strony). W końcu Doktorant opisał *Kierunki dalszych badań* i dodał *Suplement* zawierający dziewięć tabel i dwa rysunki.

W końcowej części ocenianej rozprawy można znaleźć wykaz dorobku mgr. inż. Kamila Korasiaka obejmujący trzy współautorskie publikacje związane z tematyką pracy doktorskiej i dodatkowo cztery spoza niej, a także dwa udzielone już patenty i 19 zgłoszeń patentowych. Ponadto wyniki badań uzyskane w ramach realizacji ocenianej pracy doktorskiej były prezentowane podczas konferencji krajowych w formie czterech wystąpień i sześciu prezentacji posterowych. Doktorant wykazał także swój udział, głównie w charakterze wykonawcy, w realizacji ośmiu projektów finansowanych ze środków zewnętrznych, w tym trzy prace zlecone przez przemysł.

Całość rozprawy kończy *Spis tabel i rysunków* zamieszczonych w pracy (odpowiednio 25 oraz 39), a także zestawienie cytowanej w pracy *Literatury* obejmującej w sumie 196 pozycji bibliograficznych pochodzących głównie z bieżącego wieku.

Ponadto, na początku dysertacji zawarte jest krótkie streszczenie pracy w języku polskim i angielskim oraz wykaz stosowanych w pracy skrótów.

Ocena części literaturowej i celu pracy

Część literaturowa ocenianej rozprawy doktorskiej dobrze wprowadza czytelnika do tematyki pracy i planowanych badań. W nawiązaniu do treści *Wprowadzenia* stanowi ona rozszerzenie informacji dotyczących tarcia i smarowania ograniczającego ten proces. Dalej opisywane są różne smary, ich rola i skład. Największa część tego fragmentu dysertacji poświęcona jest dodatkowo do środków smarowych, jakim jest krzemionka o ziarnach w wielkościach nanometrycznych, sposobom jej wytwarzania i roli oraz relacji ze środowiskiem i komercyjnej

dostępności. Całość kończy *Podsumowanie części literaturowej* obejmującej analizę blisko 160 pozycji literaturowych, w tym publikacji, patentów i danych internetowych.

Część literaturowa jest napisana starannie, jasno i prawie bezbłędnie. Jej układ bardzo dobrze wprowadza czytelnika w zagadnienia poruszane w pracy uzasadniając, na tle stanu wiedzy, podjętą tematykę i zakres badań.

Na tle analizy stanu wiedzy w zakresie tematyki rozprawy Doktorant określa zidentyfikowaną *lukę badawczą* dotyczącą stwierdzanej, w przypadku krzemionki, niekorzystnej jej aglomeracji w środowisku bazy olejowej smaru oraz niedostatecznego jej powinowactwa do warstwy granicznej istotnej dla właściwości smarnych. Konsekwencją jest kolejny rozdz. 3, w którym sformułowany jest *Cel pracy* oraz *teza badawcza* oraz przedstawiony *skrócony opis metodologii badawczej*. Tam można znaleźć informację, iż celem pracy jest otrzymanie sfunkcjonalizowanych powierzchniowo nanocząstek krzemionki, która dodana do różnych środków smarowych poprawiałaby ich właściwości tribologiczne a przy tym nie ulegała niekorzystnej sedymentacji podczas przechowywania.

Ocena merytoryczna rozprawy

Przed zasadniczą częścią badawczą ocenianej rozprawy doktorskiej dotyczącej funkcjonalizacji nanokrzemionki i jej zastosowania jako dodatku do środków smarowych mgr inż. Kamil Korasiak, na podstawie wykonanych testowych badań właściwości smarnych, dokonał wyboru bazowych olejów oraz nanokrzemionek. Z testowanych czterech olejów, dwóch mineralnych i dwóch syntetycznych PAO-40 i PAO-100, będących zdefiniowanymi, niskocząsteczkowymi polialfaolefinami, wybrał te ostatnie i z ich udziałem prowadził zasadniczo dalsze badania.

Dalej do oleju PAO-40 wprowadził kolejno sześć wybranych komercyjnych krzemionek o morfologii kulistej oraz zsyntezowaną przez siebie krzemionkę oznaczoną SBA-15 z cząstkami w kształcie wrzeciona. Dla każdego układu określił stopień zużycia kul łożyskowych w aparacie czterokulowych zgodnie ze znaną metodologią stwierdzając brak istotnych różnic we właściwościach tribologicznych niezależnie od rodzaju wprowadzonej krzemionki, a także w odniesieniu do samego oleju bazowego. Z kolei, oceniany był sposób oraz możliwość uzyskania stabilnych dyspersji nanocząstek testowanych odmian krzemionki w wybranym oleju. Choć uzyskano dość stabilne układy olejowe w przypadku pięciu spośród porównywanych dodatków krzemionkowych jednak, w sposób istotny, nie wpłynęły one na poprawę właściwości przeciwzużyciowych oleju bazowego. Na tej podstawie do dalszych badań funkcjonalizacji Doktorat wybrał jedną z komercyjnych odmian krzemionki sferycznej oraz otrzymaną przez siebie krzemionkę o ziarnach w kształcie wrzeciona, które charakteryzowały się dość zbliżoną wielkością rozwiniętej powierzchni właściwej.

Niezależnie, Autor pracy stwierdził pogorszenie właściwości przeciwzużyciowych układów na bazie syntetycznego oleju o większej lepkości, oznaczonego PAO-100, z dodatkiem wytypowanych dwóch odmian krzemionki.

Wnioskiem z wykonanych badań wstępnych było stwierdzenie braku istotnej poprawy a czasem pogorszenie właściwości tribologicznych kompozycji na bazie syntetycznego oleju z dodatkiem niemodyfikowanej nanokrzemionki.

Na podstawie danych literaturowych Doktorant założył, że w wyniku funkcjonalizacji powierzchni cząstek nanokrzemionki uzyska poprawę właściwości tribologicznych kompozycji olejowych z ich udziałem. Badania rozpoczął od powierzchniowej modyfikacji wybranej

komercyjnej krzemionki sferycznej powierzchniowymi grupami n-oktylowymi oraz amidowymi zgodnie z przytoczonymi procedurami. Następnie, w wyniku testów zużyciowych otrzymanych dyspersji funkcjonalizowanych krzemionek w oleju syntetycznym o większej lepkości PAO-100, z udziałem obydwu modyfikowanych krzemionek, Doktorant stwierdził korzystny ich wpływ, szczególnie w przypadku wprowadzenia drugorzędowych grup amidowych, gdzie osiągnięto lepsze rezultaty tribologiczne, mimo mniejszego udziału tych grup na powierzchni krzemionki. Kontynuując, podobne badania wykonał z użyciem syntetycznej krzemionki SBA-15 i również stwierdził większą efektywność jej funkcjonalizacji grupami amidowymi a w konsekwencji nawet lepsze parametry przeciwzużyciowe jej formułacji z olejem w porównaniu z odpowiednimi rezultatami uzyskanymi wcześniej dla podobnie funkcjonalizowanej komercyjnej krzemionki sferycznej. Przyczynę tego pożądanego efektu Doktorant tłumaczy korzystną różnicą kształtu cząstek krzemionki syntetycznej w formie wrzeciona w porównaniu ze sferycznymi cząstkami krzemionki komercyjnej. Tym stwierdzeniem potwierdza, znane z literatury rezultaty odnośnie do korzystnego wpływu na właściwości smarne niesferycznego kształtu cząstek dodatków np. nanorurek węglowych (w pracy s. 44).

Doktorant w dalszych badaniach poddaje zatem modyfikacji jedynie syntetyczną krzemionkę SBA-15 o niesferycznym kształcie cząstek modyfikując ją kolejno drugorzędowymi amidami różniącymi się długością łańcucha alkilowego. Oceniał wpływ tak zmodyfikowanej krzemionki na właściwości tribologiczne otrzymanych dyspersji w oleju bazowym PAO-100 porównując uzyskane wyniki z efektywnością przeciwzużyciową odpowiednich wolnych amidów. W wyniku Doktorant stwierdził lepsze właściwości smarne oleju z dodatkiem modyfikowanej amidami krzemionki w porównaniu z efektywnością odpowiednich amidów. Zatem kolejnym krokiem było zbadanie stabilności dyspersji olejowych z krzemionką funkcjonalizowaną grupami amidowymi. Dla ograniczenia stwierdzonej, niekorzystnej sedymentacji testowanych dodatków wynikającej z aglomeracji ich cząstek, korzystając z danych literaturowych, dokonał zmiany procedury otrzymywania dyspersji poprzez rozcieńczanie olejem bazowym otrzymanego, w pierwszym etapie, koncentratu nanokrzemionki z niewielką ilością tego oleju. W rezultacie, Doktorant nie tylko określił optymalną, średnią spośród testowanych, długość łańcucha alkilowego w podstawnikach amidowych, ale stwierdził, że zmiana, na dwuetapową, procedury otrzymywania dyspersji olejowej w przypadku tego dodatku skutkuje korzystną poprawą stabilności otrzymanej dyspersji olejowej.

Kończąc ten etap pracy Doktorant porównał jakość dyspersji w oleju PAO-40 opracowanej nanokrzemionki z powierzchniowymi grupami amidowymi o stwierdzonej optymalnej długości łańcucha alkilowego z podobnymi dyspersjami kolejno pięciu, komercyjnych funkcjonalizowanych nanokrzemionek i zauważył brak istotnych różnic we właściwościach przeciwzużyciowych testowanych układów.

W kolejnym, etapie pracy Doktorant podjął próby nad oceną możliwości i efektu stosowania, jako dodatku do środków smarowych, syntetycznej krzemionki funkcjonalizowanej trzema otrzymanymi, w ramach pracy, imidazoliowymi cieczami jonowymi różniącymi się typem anionu. Wyniki badań stabilności dyspersji, otrzymanych zmodyfikowaną metodą dwuetapową, nanokrzemionek funkcjonalizowanych cieczami jonowymi w oleju PAO-40, oraz oceny ich właściwości przeciwzużyciowych i współczynnika tarcia pokazały, że testowane tu dodatki ustępują opracowanej wcześniej krzemionce z powierzchniowymi grupami

amidowymi o określonej, optymalnej długości grupy alkilowej, którą Doktorant uznał za najlepszą.

Podsumowując, w ramach części badawczej ocenianej rozprawy Doktorant wytypował stabilne termicznie, syntetyczne oleje z niskocząsteczkowych polialfaolefin stosowane w charakterze olejów bazowych a jako dodatki modyfikujące właściwości smarne komercyjne nanokrzemionki zarówno o budowie sferycznej jak i otrzymane przez Doktoranta w ramach ocenianej pracy, te o kształcie wrzeciona. Nanokrzemionki poddawane były pożądanej funkcjonalizacji z udziałem wytypowanych amidów oraz imidazoliowych cieczy jonowych. Po wprowadzanie tak sfunkcjonalizowanych dodatków do olejów smarowych Doktorant scharakteryzował ich właściwości smarne. Zaproponował przy tym i ocenił skuteczność dla poprawy stabilności dyspersji, dwuetapowa metodę jej otrzymywania polegającą na wprowadzaniu do bazy olejowej otrzymanego wcześniej koncentratu krzemionki w stosowanym oleju.

Kolejny rozdział w ocenianej dysertacji (rozdz. 5) to *Część wdrożeniowa*, której nadano charakter tajny, zatem zgodnie z wytycznymi, została ona oceniona w odrębnej, niejawnej części opinii.

W sumie, przedmiotowa rozprawa doktorska mgr. inż. Kamila Korasiaka zawiera dobrze umotywowany cel i kierunki badawcze, poprawnie wybrane i wykorzystywane metody doświadczalne. Praca napisana jest dość jasno z nielicznymi tylko zauważonymi usterkami, które wypełniając obowiązki recenzenta, przytaczam poniżej:

- s. 8 w *Wykazie stosowanych skrótów* błędnie określono nazwy amidów w odniesieniu do przytoczonych ich wzorów sumarycznych, które nie odpowiadają amidom stosowanym w pracy przez Doktoranta,
- s. 25 jest „wypełniacze do polimerów i żywic” a przecież żywice to także polimery,
- s. 47 metodą obrazowania SEM/TEM nie określa się struktury, jak napisano w pracy, lecz morfologię cząstek,
- w części dotyczącej opisów wyników badań jest wiele powtórzeń, szczególnie niepotrzebnie i zbyt często opisuje się zastosowaną, tą samą metodologię badawczą, w tym opis otrzymywania dyspersji i badań tribologicznych np. s. 51, 55, 60, 63, 74 czy 80, których metodyka jest przedstawiona w rozdz. 6 *Metody badawcze*. Przy omawianiu rezultatów badań, co najwyżej należy podać istotne różnice w stosowanej procedurze.

W końcu mam do Doktoranta następujące pytania:

- Dlaczego wielkość cząstek zsyntezowanej przez Doktoranta krzemionki (SBA-15) nie zweryfikowano, choćby metodą obrazowania SEM, tylko – jak napisano w pracy s. 50 – podano w pracy na podstawie dostępnych danych literaturowych bez wskazania tam źródła, które dopiero pojawia się w tabeli 8. Skąd pewność, że cząstki nanokrzemionki otrzymanej przez Doktoranta takie same wymiary jak podane w przytoczonej publikacji?
- Czy jedynym powodem wzrostu efektywności funkcjonalizacji syntetycznej krzemionki SBA-15 w stosunku do komercyjnej Sigma-1 jest większa powierzchnia tej ostatniej jak Doktorant wnioskował na s. 62? (wzrost efektywności funkcjonalizacji krzemionki o ok. 57,7 % gdy jej powierzchnia jest większa jedynie o 19,5 %).

- Dlaczego widmo FTIR oraz widmo ^1H NMR odpowiednio krzemionki funkcjonalizowanej powierzchniowo grupami amidowymi oraz modyfikowanej wybranym chlorkiem imidazoliowym wraz z wykazem zidentyfikowanych w nich pasm przytoczono tylko w suplemencie bez jakiegokolwiek ich omówienia w rozprawie, szczególnie pod kątem oceny skuteczności przeprowadzonej funkcjonalizacji?

Podsumowanie i wnioski

Dysertacja doktorska mgr. inż. Kamila Korasiaka stanowi nieznane dotąd rozwiązanie problemu dotyczącego możliwości wykorzystania modyfikowanej nanokrzemionki o niesferycznym kształcie cząstek, jako funkcyjnego dodatku do różnych środków smarnych. Kluczowe badania dotyczyły możliwości i oceny skuteczności działania w tym zakresie nanokrzemionki o nietypowym, wrzecionowatym kształcie cząstek, dodatkowo powierzchniowo funkcjonalizowanych, głównie amidami lub wybranymi cieczami jonowymi. Ponadto badania obejmowały opracowanie sposobu i warunków otrzymywania stabilnych dyspersji olejowych z udziałem opracowanych nanokrzemionek, a po wprowadzeniu do stosowanych środków smarowych, ocenę ich wpływu na wybrane właściwości tribologiczne formulacji o różnym składzie. Przeprowadzone badania mają wyraźny aspekt użytkowy jednak przed ich wdrożeniem do praktyki przemysłowej wymagają dalszych prac w zakresie optymalizacji składu mieszanin smarowych przeznaczonych do praktycznych zastosowań, czego Doktorant jest świadomy informując w rozprawie często o planowanej kontynuacji prac badawczych. Ponadto Doktorant ocenił wpływ promieniowania jonizującego na różne odmiany funkcjonalizowanej nanokrzemionki, jako wstępny etap do dalszych badań nad opracowaniem środka smarowego odpornego na takie promieniowanie.

Kończąc stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska mgr. inż. Kamila Korasiaka pt: *Funkcjonalizowane nanomateriały krzemionkowe i ich zastosowanie jako komponenty środków smarowych* świadczy o wiedzy teoretycznej Doktoranta mieszczącej się w obszarze dyscypliny inżynieria chemiczna. Wskazuje ona na doświadczenie Autora w zakresie syntezy i funkcjonalizacji materiałów krzemionkowych oraz otrzymywania z ich udziałem różnorodnych środków smarowych wraz z oceną ich skuteczności odnośnie do wpływu na wybrane właściwości trybologiczne otrzymanych formulacji. Dowodzi także jego umiejętności samodzielnego zaplanowania, prowadzenia i oceny efektów laboratoryjnych prac badawczych o wyraźnym potencjale wdrożeniowym. Ostatecznie stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r. z późniejszymi zmianami. W sumie **wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o przyjęcie opiniowanej przeze mnie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr. inż. Kamila Korasiaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Podpisano odręcznie przez autora