

RECENZJA

jawnej części rozprawy doktorskiej mgr. inż. Kamila Korasiaka

Tytuł rozprawy:

„Funkcjonalizowane nanomateriały krzemionkowe i ich zastosowanie jako komponenty środków smarowych”

Recenzja została przygotowana na podstawie pisma prof. dr. hab. inż. Agaty Jakóbiak-Kolon, Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej.

1. Ogólna charakterystyka rozprawy

Promotorem recenzowanej rozprawy jest dr. hab. inż. Katarzyna Szymańska, prof. Politechniki Śląskiej, opiekunem naukowym jest dr inż. Julia Woch. Rozprawa została przygotowana w ramach programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pn. „Doktorat wdrożeniowy”, V edycja. Praca liczy ogółem 147 stron, zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim oraz 13 rozdziałów obejmujących jawną i niejawną część pracy, co wynika ze specyfiki doktoratów wdrożeniowych. Jawna część rozprawy składa się z 8 rozdziałów merytorycznych, podzielonych na tematycznie spójne podrozdziały oraz 5 rozdziałów uzupełniających. W rozdziałach uzupełniających przedstawiono kierunki dalszych badań, dorobek Doktoranta, spis tabel i rysunków oraz spis cytowanej literatury. Praca zawiera 34 tabele oraz 39 rysunków. Spis literatury obejmuje 196 pozycji z lat 1956-2025, wśród nich Doktorant jest współautorem 2 publikacji.

2. Problematyka rozprawy

Problematyka rozprawy jest bardzo aktualna oraz naukowo i aplikacyjnie uzasadniona. Związana jest z opracowaniem nanododatku uszlachetniającego przeznaczonego dla środków smarowych, charakteryzującego się zdolnością do poprawy właściwości przeciwzużyciowych olejów bazowych oraz dobrą dyspersgowalnością i stabilnością tworzonych układów dyspersyjnych. Dodatki nie zawierały metali ciężkich, co jest korzystne dla środowiska naturalnego. Potrzeba badań nad opracowaniem nowych dodatków wynika z rosnących wymagań eksploatacyjnych stawianych środkom smarowym, które coraz częściej stosowane są w węzłach tarcia występujących w coraz bardziej skomplikowanych rozwiązaniach konstrukcyjnych, pracujących w bardzo zróżnicowanych, często trudnych warunkach środowiskowych. Istnieje również potrzeba zastępowania obecnie stosowanych dodatków, które często mają niekorzystny wpływ na środowisko ich zamiennikami nie wykazującymi takiego działania. Podstawową funkcją środków smarowych jest zmniejszenie tarcia i zużycia współpracujących elementów maszyn i urządzeń, dlatego duże znaczenie mają dodatki smarne, pozwalające poprawić tę cechę bazy olejowej. Możliwość wykorzystania nanododatków do poprawy właściwości smarnych olejów i smarów jest jednym z kierunków badań współczesnej tribologii. Przedmiotem wielu prowadzonych badań jest problematyka efektywności działania

nanododatków, metod ich dyspergowania oraz stabilności tworzonych dyspersji. Zagadnienia badawcze i zakres problematyki podjętej w pracy przez mgr. inż. Kamila Korasiaka są bardzo trafne i uzasadnione.

3. Analiza rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska ma przejrzysty, klasyczny układ. Jawna część została podzielona na 12 rozdziałów. Zasadniczymi elementami pracy są: część literaturowa (35 stron), część badawcza (70 stron) oraz część uzupełniająca (26 stron). Rozprawa poprzedzona jest streszczeniem, wykazem stosowanych skrótów oraz wprowadzeniem.

W części literaturowej (rozdz. 2) Doktorant zamieścił krótkie informacje dotyczące rodzajów tarcia i badań tribologicznych, roli środka smarowego, rodzajów olejów bazowych, dodatków uszlachetniających z podziałem na dodatki rozpuszczalne i nierozpuszczalne w olejach. W przypadku dodatków nierozpuszczalnych w olejach skupił się na dodatkach stałych. Przedstawił ograniczenia i problemy praktycznego wykorzystania baz i dodatków wymienionych w rozprawie. Następnie Doktorant przedstawił przegląd literatury i patentów dotyczących krzemionek niefunkcjonalizowanych i funkcjonalizowanych wykorzystywanych jako dodatki do środków smarowych. Dalej opisał metody oraz przedstawił reakcje otrzymywania nanocząstek krzemionki. Skupił się na metodach: płomieniowej, zol-żel oraz strąceniowej. W dalszej kolejności Doktorant krótko przedstawił istniejący rynek oraz aspekt ekologiczny stosowania krzemionki jako dodatku do środków smarowych. Przegląd części literaturowej zamyka podsumowanie ze wskazaniem luki badawczej: określenie możliwości zastosowania funkcjonalizowanych nanocząstek krzemionki jako dodatku poprawiającego właściwości smarne, stabilnego w mieszaniu ze środkiem smarnym. W tej części pracy Doktorant powołał się na 168 pozycji literaturowych (w tym 19 informacji internetowych i 7 patentów), z czego 102 pozycje opublikowano w ciągu ostatnich 10 lat. Pozycje literaturowe zostały dobrze dobrane tematycznie. Moim zdaniem bardziej aktualna powinna być literatura dotycząca zagadnień składu chemicznego środków smarowych oraz ich właściwości tribologicznych. W tej części Doktorant powołał się na 66 pozycji literaturowych, z czego 10 opublikowanych przed 2000, a 39 przed 2015 rokiem. Uwzględniając rosnące w ostatnich latach wymagania eksploatacyjne i ekologiczne stawiane środkom smarowym oraz związany z tym rozwój nowych produktów i zainteresowanie badaczy nowymi dodatkami uszlachetniającymi do środków smarowych powołanie na najnowsze pozycje literaturowe powinno być obszerniejsze.

Część badawczą rozpoczyna przedstawiony przez Doktoranta cel pracy, teza badawcza oraz skrócony opis metodologii badawczej (rozdz. 3). Celem pracy było otrzymanie dyspersji nanocząsteczek krzemionki poprawiającej właściwości tribologiczne bazowego oleju smarowego oraz charakteryzującej się stabilnością, wyrażona jako ograniczona tendencja do sedymentacji w czasie przechowywania. Autor sformułował następującą tezę badawczą: „możliwe jest otrzymanie funkcjonalizowanych nanocząstek krzemionki do zastosowania w różnych środkach smarowych, cechujących się właściwościami poprawiającymi smarność, dobrą dyspergowalnością i stabilnością dyspersji oraz możliwością łatwej modyfikacji w celu „dopasowania” nanocząstek krzemionki do różnych baz olejowych”. Teza pracy została sformułowana prawidłowo i zrozumiale. Dla wykazania słuszności przedstawionej hipotezy

oraz osiągnięcia założonego celu Doktorant wytypował związki do zastosowania w formie immobilizowanej na krzemionce (na podstawie przeglądu literatury i wcześniejszych badań własnych) oraz zaproponował sposób osiągnięcia celu. Doktorant zaplanował i uzasadnił wykorzystanie syntetycznego oleju z grupy polialfaolefin jako bazy wytwarzanych dyspersji, wytypował krzemionki o sferycznej i wrzecionowatej morfologii, przedstawił wybrane procesy ich funkcjonalizacji oraz zakres badań eksperymentalnych. Do scharakteryzowania nanocząstek krzemionki funkcjonalizowanej wybrał metodę spektroskopii w podczerwieni FT-IR oraz metodę skaningowej mikroskopii elektronowej SEM i transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM. Nie wskazał metody podstawowych badań tribologicznych, jakim poddawane były dyspersje. Omówienie wyników badań własnych (rozdz. 4) Doktorant rozpoczął od wyboru modelowej dyspersji komercyjnej nanokrzemionki w wybranych olejach bazowych (rozdz. 4.1). W tym celu zbadał właściwości przeciwzużyciowe dwóch mineralnych i dwóch syntetycznych, należących do grupy polialfaolefin PAO olejów bazowych o różnej lepkości, a następnie efektywność przeciwzużyciowego działania wybranych krzemionek komercyjnych o strukturze sferycznej i wałeczkowatej w bazowym oleju syntetycznym PAO-40. Oceniał stabilność w czasie przechowywania wytworzonych dyspersji. Wykazał, że możliwe jest uzyskanie stabilnej dyspersji nanocząstek krzemionki w oleju bazowym PAO-40, jednak żadna z badanych krzemionek nie wykazała poprawy jego przeciwzużyciowych właściwości. Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań do dalszych prac, polegających na funkcjonalizacji nanocząstek, Doktorant wybrał jedną krzemionkę o morfologii sferycznej Sigma-1 i jedną o morfologii niesferycznej SBA-15. W tym etapie badań ocenił również wpływ wybranych nanokrzemionek na właściwości przeciwzużyciowe syntetycznego oleju PAO-100. Wykazał, że wprowadzenie nanocząstek obu badanych krzemionek pogorszyło właściwości przeciwzużyciowe badanego oleju. Na tej podstawie Doktorant sformułował przypuszczenie, że zmiana właściwości przeciwzużyciowych pod wpływem dodatku krzemionki jest uzależniona od rodzaju oleju bazowego. Kolejny etap badań dotyczył modelowych dyspersji zawierających funkcjonalizowane nanocząstki krzemionki Sigma-1 i SBA-15 w oleju PAO-100 (rozdz. 4.2). Doktorant uzasadnił potrzebę modyfikacji nanocząstek krzemionki oraz wybór oleju bazowego. Przeprowadził jednoetapowy proces funkcjonalizacji krzemionki Sigma-1 podstawnikami alkilowymi oraz dwuetapowej funkcjonalizacji podstawnikami amidowymi. Na podstawie analizy termogravimetrycznej określił ilość podstawników alkilowych i amidowych przyłączonych do krzemionki. Do analizy morfologii produktów reakcji Doktorant wykorzystał obrazowanie metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM. Zbadał efektywność przeciwzużyciowego działania funkcjonalizowanych krzemionek Sigma-1 w bazie olejowej PAO-100. Wykazał, że zarówno krzemionka z wprowadzonymi na powierzchnię grupami n-oktylowymi, jak i amidowymi miały korzystny wpływ na właściwości przeciwzużyciowe wytworzonej dyspersji, przy czym większą skutecznością charakteryzowała się dyspersja zawierająca nanocząsteczki funkcjonalizowane podstawnikami amidowymi. Analiza wyników przeprowadzonych badań stanowiła podstawę wyboru przez Doktoranta funkcjonalizacji krzemionki SBA-15 tylko podstawnikami amidowymi. Uzyskaną w dwuetapowym procesie krzemionkę Doktorant poddał takim samym badaniom jak funkcjonalizowaną krzemionkę Sigma-1. Wykazał, że krzemionka SBA-15 charakteryzowała się większą zdolnością do przyłączenia podstawników amidowych niż krzemionka Sigma-1. Funkcjonalizowana grupami amidowymi pochodna krzemionki SBA-15 miała korzystniejszy

wpływ na przeciwzużyciowe właściwości oleju PAO-100 niż pochodna krzemionki Sigma-1. W swojej pracy Doktorant wykazał również korzystny wpływ wolnych amidów oraz ich odpowiedników związanych z krzemionką SBA-15 na właściwości przeciwzużyciowe oleju PAO-100. Po badaniu dyspersji zawierających związane z krzemionką formy amidu stwierdził mniejsze zużycie testowego wężła tarcia niż po badaniu oleju bazowego. W rozdziale 4.3 Doktorant zamieścił wyniki badań ukierunkowane na poprawę stabilności dyspersji zawierających funkcjonalizowane grupami amidowymi krzemionki SBA-15 w oleju PAO-100. W tym celu wykonał profile transmitancji i zmian transmitancji dyspersji w czasie. Wykazał niewystarczającą zdolność cząstek funkcjonalizowanych krzemionek do utrzymania się w fazie olejowej. Jako rozwiązanie problemu zaproponował zmianę sposobu syntezy funkcjonalizowanych nanocząstek krzemionki i sporządzania z nich dyspersji w oleju bazowym. Dyspersje koncentratu nanocząstek krzemionki SBA-15 (uzyskanych w takim procesie) w oleju PAO-100 charakteryzowały się dobrą stabilnością. Charakteryzowały się większą zdolnością ochrony testowego wężła tarcia przed zużyciem od krzemionek dostępnych na rynku (rozdz. 4.4). W rozdz. 4.5 Doktorant przedstawił wyniki badań dotyczące dyspersji zawierających nanocząstki krzemionki SBA-15 funkcjonalizowanej imidazoliowymi cieczami jonowymi. Uzyskane wyniki badań porównał do wyników uzyskanych po badaniu dyspersji zawierającej krzemionkę SBA-15 funkcjonalizowaną grupami amidowymi. Wykazał, że krzemionki funkcjonalizowane cieczami jonowymi nie poprawiły właściwości przeciwzużyciowych oleju PAO-40 oraz nie zmniejszyły współczynnika tarcia. Dyspersje zawierające krzemionkę funkcjonalizowaną cieczami jonowymi były niestabilne w czasie przechowywania. Część badawcza rozprawy obejmuje także opis metod badawczych (rozdz. 6), spis materiałów i odczynników (rozdz. 7), podsumowanie i wnioski (rozdz. 8) oraz kierunki dalszych badań (rozdz. 9). W rozdz. 6 Doktorant przedstawił metody syntezy: krzemionki SBA-15, cieczy jonowej (tespmim [Cl]) oraz amidów w formie wolnej, a także metody funkcjonalizacji nanocząstek krzemionki: jednoetapową, dwuetapową, bez ekstrakcji pośrednich oraz za pomocą cieczy jonowej. Opisał tu również metody badań wykorzystywane do oceny struktury chemicznej i morfologii powierzchni funkcjonalizowanych nanocząstek krzemionki oraz efektywności ich przeciwzużyciowego i przeciwzatarciowego działania w wybranych bazach olejowych. Doktorant właściwie dobrał narzędzia badawcze do realizowanego zadania. W rozdz. 8. Doktorant przedstawił podsumowanie i wnioski z badań przeprowadzonych podczas realizacji poszczególnych etapów pracy. Wykazał, że niefunkcjonalizowane nanocząstki krzemionki nie miały istotnego wpływu na przeciwzużyciowe właściwości badanych olejów bazowych. Zauważył, że chemiczna modyfikacja nanocząstek krzemionki znacząco wpłynęła na tribologiczne właściwości wytworzonych dyspersji, przy czym wielkość wpływu zależała od rodzaju wprowadzonych grup funkcyjnych i morfologii nanocząsteczek. Wybrał „mokrą” metodę funkcjonalizacji i wprowadzania nanocząstek krzemionki do baz olejowych jako bardziej korzystną od metody „suchej”. Jako kierunki dalszych badań Doktorant wskazał prowadzenie prac w zakresie modyfikacji nanokrzemionek typu SBA-15 i innych nośników krzemionkowych w kierunku zastosowania wytworzonych produktów jako dodatków poprawiających właściwości smarne środków smarowych. Podkreślił konieczność wykonania zaawansowanych badań powierzchni trących po przeprowadzonych badaniach tribologicznych.

Pracę kończy suplement, w którym Doktorant zamieścił 9 tabel i 2 rysunki uzupełniające wyniki badań przedstawione w części badawczej (rozdz.10) oraz wykaz dorobku naukowego Doktoranta (rozdz. 11), spis tabel i rysunków (rozdz. 12), a także wykaz literatury (rozdz. 13).

Praca została napisana starannie, zrozumiale, z użyciem właściwej terminologii chemicznej.

4. Uwagi merytoryczne

- a) Na podstawie danych literaturowych oraz własnych, wstępnych eksperymentów Doktorant wybrał stężenie nanocząstek krzemionki w badanych dyspersjach na poziomie 0,5% mas. Praca zyskałaby na wartości i byłaby bardziej spójna i kompletna gdyby doktorant uzasadnił dlaczego taka wartość i/lub powołał się na dane literaturowe lub opis prac własnych.
- b) Opisując sposób osiągnięcia celu, w pkt 2 Doktorant pominął badania wpływu podstawników wprowadzonych do nanocząstek krzemionki na właściwości tribologiczne olejów bazowych. Proszę wskazać jakie właściwości tribologiczne Doktorant badał oraz uzasadnić ich wybór.
- c) Z kolei w opisie sposobu osiągnięcia celu, w pkt. 3 wskazał badanie wpływu nanocząstek krzemionki funkcjonalizowanej cieczami jonowymi na właściwości smarne olejów bazowych. Czy Doktorant badał tylko właściwości smarne? Jeżeli nie, proszę wskazać te właściwości i uzasadnić ich wybór.
- d) Modelowe dyspersje zawierające komercyjnie dostępne nanocząstki krzemionki Doktorant wytworzył na bazie olejów mineralnych i syntetycznych PAO. Wybór olejów syntetycznych uzasadnił wcześniej. Proszę uzasadnić wybór olejów mineralnych.
- e) Praca byłaby bardziej przejrzysta gdyby Doktorant poszczególne etapy badań poprzedził wskazaniem celu badań i zakończył omówieniem ich efektu. Proszę wskazać jaki był cel i krótko opisać efekt badań przedstawionych w rozdz. 4.1 i 4.2 i 4.5.
- f) Podstawowe właściwości fizykochemiczne środków smarowych, m.in. lepkość kinematyczną, wskaźnik lepkości oraz gęstość oceniane są wg norm badawczych przeznaczonych dla tego rodzaju produktów. Proszę wskazać, czy pomiary przeprowadzone przez doktoranta były realizowane zgodnie z odpowiednimi normami. Jeżeli tak, proszę podać numery i tytuły norm.

5. Uwagi krytyczne i edytorskie

- a) W części literaturowej Doktorant napisał; „rola środka smarowego jest bezpośrednio zdeterminowana jego składem”. Stwierdzenie jest nieprawidłowe, to skład chemiczny środka smarowego zależy od jego przeznaczenia i funkcji, jakie powinien spełniać w układzie smarowania.
- b) Część literaturowa dotycząca środków smarowych zawiera za mało publikacji polskich autorów. Badaniem tarcia, smarowania i zużycia elementów współpracujących tarciovo zajmuje się wiele ośrodków naukowych i badawczych w kraju. Uzyskane wyniki badań są publikowane w wielu specjalistycznych czasopismach.
- c) Wobec szerokiej gamy dodatków uszlachetniających stosowanych do modyfikacji funkcjonalnych właściwości środków smarowych, podrozdział dotyczący dodatków

powinien zawierać więcej informacji na ten temat. W szczególności informacji dotyczących rodzajów dodatków smarnych.

- d) Nieprawidłowe jest określenie Doktoranta „modyfikatory reologii”. Reologia smarów to nauka o ich zachowaniu pod wpływem przyłożonych naprężeń, natomiast modyfikatory zmieniają właściwości reologiczne smarów.
- e) Doktorant stwierdził, że „poprawę kluczowych parametrów środka smarowegoosiąga się poprzez dobór odpowiednich dodatków, czyli substancji, które stanowią nie więcej niż 5% masy środka smarowego”. Zdanie zostało sformułowane nieprecyzyjnie. Dodatki są substancjami, które zmieniają określone właściwości funkcjonalne środków smarowych, natomiast ich zawartość, szczególnie w przemysłowych środkach smarowych najczęściej nie przekracza 5%.
- f) Redagując wnioski i kierunki dalszych badań Doktorant użył skrótów myślowych pisząc: „autor nie zauważył istotnego wpływu dodatku niefunkcjonalizowanych nanocząstek krzemionki na parametry tribologiczne” (pierwszy wniosek) oraz „w ramach niniejszej pracy zademonstrowano korzystny wpływ dyspersji olejowych zawierających funkcjonalizowane krzemionki typu SBA-15 na właściwości tribologiczne” (pierwszy kierunek). Nie wskazał materiału, którego te właściwości dotyczą, co spowodowało, że wnioski są nieprecyzyjne.
- g) W rozdz. 6.9 Doktorant powołał się na numer normy badawczej, jednak nie wskazał roku wydania i tytułu normy.
- h) Rys. 18 B i C na str. 67 mają takie same opisy, natomiast przedstawiają wyniki badań dotyczące różnych dyspersji.
- i) Rys. 25 i 26 na str. 81 są mało czytelne.

Poza tym w treści rozprawy występują drobne niedociągnięcia edytorskie i tzw. „literówki”, np. brak roku ukazania się poz. literaturowej nr 38, sformułowanie „wysoka dostępnością prekursora” zamiast dostępność (str. 40), w drugiej linii podpisu rys. 2 znalazła się tylko jedna litera, w tab. 6 przy średnicy ziarna krzemionek komercyjnych powinien być odnośnik, że to są dane producentów.

Podsumowując, problemy ujęte w powyższych pytaniach i uwagach nie umniejszają merytorycznej wartości rozprawy. Spostrzeżenia stanowią zalecenia dla Doktoranta do uwzględnienia w przyszłych pracach i publikacjach.

6. Ocena pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. inż. Kamila Korasiaka wpisuje się w dyscyplinę inżynieria chemiczna. Została napisana starannie, posiada logiczną konstrukcję, typową dla prac naukowych opartych na eksperymencie. Praca zawiera materiał o charakterze badawczym, dotyczący otrzymywania dyspersji nanocząsteczek krzemionki charakteryzującej się stabilnością i zdolnością do poprawy tribologicznych właściwości bazowego oleju smarowego. Stanowi wkład do istniejącego stanu wiedzy w obszarze dodatków do środków smarowych. Materiał zawarty w pracy jest oryginalnym dorobkiem Doktoranta. Praca posiada wymiar poznawczy i praktyczny. Wpisuje się w nurt aktualnych działań ukierunkowanych na

zastępowanie ekologicznie szkodliwych środków smarowych zmiennikami bardziej przyjaznymi dla środowiska.

Zaprezentowany przez Doktoranta materiał badawczy jest adekwatny do osiągnięcia celu pracy. W rozprawie przeprowadzono w sposób właściwy analizę źródeł literaturowych. Prawidłowo sformułowano problem badawczy oraz określono cel pracy, tezę i metodologię badawczą. Prace badawcze i analityczne ułożono w logiczną całość. Zaplanowane badania zrealizowano stosując nowoczesne narzędzia analityczne. Doktorant logicznie i prawidłowo zinterpretował uzyskane wyniki badań, sformułował trafne wnioski. Na podkreślenie zasługuje aplikacyjny charakter recenzowanej pracy. Uzyskane przez Doktoranta rezultaty badań stanowią znaczący wkład w rozwój ekologicznych dodatków smarnych do środków smarowych.

7. Wniosek końcowy

Na podstawie dokonanej analizy oraz oceny pracy mgr. inż. Kamila Korasiaka pt. "Funkcjonalizowane nanomateriały krzemionkowe i ich zastosowanie jako komponenty środków smarowych" stwierdzam, że spełnia ona wymagania określone w art. 187 ustawy z dn. 20 lipca 2018 r Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2024 r poz.1571 z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pana mgr. inż. Kamila Korasiaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez autora