



dr hab. inż. Beata Mossety-Leszczak, prof. PRz  
Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny  
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa  
Chemicznego  
al. Powstańców Warszawy 6, 35-029 Rzeszów  
tel.: +48 17 685 17 50, +48 17 865 17 99  
e-mail: [mossety@prz.edu.pl](mailto:mossety@prz.edu.pl)

Rzeszów, 05.02.2026 r.

**RECENZJA**  
**rozprawy doktorskiej Pani mgr Anastasii Kobyliukh**  
**z tytułu**

***„Iron oxide/graphene hybrid materials as fillers of polymer composites with their random and ordered distribution”***

***„Materiały hybrydowe tlenku żelaza/grafenu jako wypełniacze kompozytów polimerowych o losowym i uporządkowanym rozkładzie”***

Recenzja została opracowana na zlecenie Rady Naukowej Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne, zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (t.j. Dz. U. z 2024 r., poz. 1571 z późn. zm.). Rozprawę doktorską pt. „Iron oxide/graphene hybrid materials as fillers of polymer composites with their random and ordered distribution” mgr Anastasiia Kobyliukh zrealizowała w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze pod opieką promotora, Pani dr hab. inż. Urszuli Szelugi, prof. CMPW.

Kompozyty polimerowe to bardzo ważna grupa materiałów o różnorodnych właściwościach, które modyfikuje się i dopasowuje do konkretnych potrzeb, dobierając odpowiedni skład kompozytu i kontrolując jego morfologię. Istotnym aspektem podczas otrzymywania tego typu materiałów jest poznanie zależności pomiędzy budową chemiczną i strukturą fizyczną składników kompozytów, a ich zachowaniem pod wpływem czynników mechanicznych, cieplnych, elektrycznych, optycznych i innych, co pozwala na sterowanie właściwościami materiałów już na etapie ich projektowania. Połączenie co najmniej dwóch komponentów w jeden układ umożliwia otrzymanie materiałów o parametrach nieosiągalnych dla pojedynczych składników, co czyni kompozyty obszarem intensywnych badań i innowacji. Możliwość obszernego kształtowania właściwości kompozytów skutkuje tym, że znajdują one zastosowanie w zasadzie wszędzie, od przemysłu lotniczego, motoryzacyjnego i budowlanego, w produkcji sprzętu sportowego, poprzez medycynę,

zaawansowane technologie, takie jak nanoinżynieria, biomedycyna czy systemy energetyki odnawialnej. Obecnie coraz częściej wykorzystuje się je również jako materiały funkcjonalne, zdolne do magazynowania energii lub efektywnej absorpcji energii elektromagnetycznej, mechanicznej oraz akustycznej. Ważnymi zagadnieniami i niekiedy problemami technologicznymi podczas procesu wytwarzania kompozytów polimerowych są zapewnienie odpowiedniej adhezji pomiędzy osnową polimerową a fazą wzmacniającą oraz jednorodności struktury kompozytu, a także eliminacja pęcherzy powietrza i innych defektów powstających podczas formowania. W przypadku kompozycji żywic termo- i chemoutwardzalnych trudności mogą także pojawić się podczas procesu utwardzania.

Tego typu problemy musiała rozwiązać Doktorantka, Pani Anastasiia Kobylukh, podczas realizacji badań prowadzonych w ramach swojej pracy doktorskiej, dotyczącej opracowania zaawansowanych kompozytów polimerowych, zawierających hybrydowe napełniacze na bazie materiałów grafenowych z zakotwiczonymi nanocząstkami tlenków żelaza ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Jako osnowę polimerową wykorzystano dwa rodzaje materiałów: termoplastyczny, krystaliczny polietylen o niskiej gęstości LDPE i popularny duroplast, małowiskotową żywicę epoksydową Epidian 6 sieciowaną trietylenotetraaminą TETA. Zastosowano różne typy napełniaczy, którymi były nanorurki węglowe (nanomateriał 1-D), tlenek grafenu oraz nanopłatki grafenowe w postaci zredukowanej (nanomateriały 2-D), które dodatkowo szczepiono nanocząstkami tlenku żelaza (IO) trzema różnymi metodami. Badania miały na celu otrzymanie kompozytów, w których połączenie przewodnictwa elektrycznego grafenu z właściwościami magnetycznymi tlenków żelaza maghemitu i magnetytu pozwala na otrzymanie materiałów o synergicznie ulepszonych właściwościach elektrycznych, termicznych oraz zwiększonej zdolności absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Szczególną rolę stanowiła kontrola struktury i dyspersji nanonapełniaczy w osnowie polimerowej, co często determinuje finalne właściwości kompozytów. Dodatkowo zastosowano podczas formowania kształtek zewnętrzne pole magnetyczne, w celu sprawdzenia czy obecność tego czynnika wpływa na sposób ułożenia i porządkowanie napełniacza w kompozytach, prowadząc do zmian w ich morfologii i właściwości funkcjonalnych. Jak Doktorantka wskazała w pracy, przeprowadzone przez nią badania miały na celu określenie kierunków rozwoju oraz przygotowanie wysokowydajnych kompozytów polimerowych na bazie matryc polietylenowych i epoksydowych, przeznaczonych do zastosowań w czujnikach pirorezystywnych oraz ochronie przed promieniowaniem gamma.

Pani mgr Anastasiia Kobylukh przedłożyła rozprawę doktorską w języku angielskim, przygotowaną wg klasycznego układu. Rozprawa liczy łącznie 184 strony, rozpoczyna się od wykazu skrótów, streszczeń w języku angielskim oraz polskim. Następnie można w niej wyróżnić zasadniczo sześć części, w których podano: cel pracy i wyzwania naukowe (I), przegląd literatury (II), część eksperymentalną (III), omówienie i dyskusję wyników (IV), podsumowanie (V) oraz wnioski (VI). Rozdziały II-IV zawierają wiele podrozdziałów. Po podaniu podsumowania i wniosków wyciągniętych z przeprowadzonych w pracy badań umieszczona jest starannie dobrana, aktualna bibliografia, obejmująca aż 289 pozycji,

a następnie spis rysunków (łącznie 57) i tabel (łącznie 20). Ostatni rozdział stanowi wykaz osiągnięć Doktorantki, który wskazuje na Jej znaczącą aktywność naukową.

Po streszczeniach Pani Anastasiia Kobylukh podała cel i postawione wyzwania naukowe, co uważam za bardzo dobry pomysł, ułatwiający czytelnikowi rozprawy zrozumienie i analizę jej treści. Ponieważ badania prowadzone w pracy dotyczą wytwarzania wielofunkcyjnych kompozytów polimerowych z napełniaczami hybrydowymi, pochodnymi grafenu i nanocząstek tlenku żelaza, kluczowym było określenie jak struktura nośników grafenowych, metody dołączania tlenku żelaza i stosowanie zewnętrznego pola magnetycznego wpływają na ich morfologię i dyspersję w kompozytach, a także właściwości funkcjonalne zarówno napełniaczy hybrydowych, jak i finalnych kompozytów.

Rozdział poświęcony przeglądowi literatury, w którym opisano aktualny stan wiedzy i najważniejsze zagadnienia dotyczące tematyki prowadzonych badań stanowi dobre wprowadzenie czytelnika do dalszych części pracy. Opracowanie tego fragmentu pracy oparto na obszernej literaturze, obejmującej 204 pozycje. Na początku tego rozdziału Autorka pracy opisała strukturę i właściwości fizykochemiczne nowoczesnych napełniaczy grafenowych, nanocząstek tlenków żelaza oraz kompozytów polimerowych, co powiązane jest z tematyką badawczą pracy. Jako pierwsze scharakteryzowano materiały grafenowe, podając także ich potencjał aplikacyjny. Doktorantka w osobnych podrozdziałach umieściła informację o tlenku grafenu, zredukowanym tlenku grafenu, wielościennych nanorurkach węglowych, pokrewnych materiałach węglowych o wysokich parametrach użytkowych, zwracając uwagę na właściwości istotne z punktu widzenia zastosowań w materiałach kompozytowych. Następnie przedstawiona jest budowa i charakterystyka nanocząstek tlenków żelaza, z uwzględnieniem ich właściwości, metod modyfikacji, w tym wytwarzania hybrydowych materiałów typu tlenek żelaza-materiały grafenowe. Wskazano, że połączenie tych dwóch komponentów i synergiczne efekty wynikające z wytworzenia takiego układu hybrydowego daje możliwość otrzymania materiałów funkcjonalnych. Kolejne podrozdziały części literaturowej poświęcono kompozytom polimerowym, dokonano ich klasyfikacji i szczegółowo omówiono kompozyty otrzymywane z wykorzystaniem matryc epoksydowych oraz polietylenowych z uwzględnieniem ich przetwórstwa, właściwości mechanicznych, termicznych i funkcjonalnych. W tej części pokazane są także przykłady innych kompozytów polimerowych zawierających hybrydowe napełniacze typu tlenek żelaza/grafen. Ostatnią część wprowadzenia literaturowego stanowi rozdział dotyczący wybranych metod stosowanych do charakteryzacji materiałów grafenowych oraz kompozytów polimerowych. Omówiono w nim techniki spektroskopowe, w tym spektroskopię Ramana, EDS oraz XPS, a także metody mikroskopowe (SEM i TEM) oraz dyfrakcję rentgenowską. Przedstawione metody badawcze stanowią podstawę do analizy struktury, składu oraz właściwości otrzymanych materiałów i uzasadniają ich wybór w części eksperymentalnej pracy.

Kolejny rozdział (*Experimental part*) dotyczy metodyki przeprowadzonych w ramach pracy badań, a rozpoczyna się od wykazu stosowanych surowców, składników matryc polimerowych, materiałów grafenowych pełniących funkcję nośnika węglowego dla hybrydowych napełniaczy z dwoma różnymi tlenkami żelaza oraz pozostałych reagentów.

Następnie podane są procedury syntezy tlenku grafenu oraz napełniaczy hybrydowych. Do syntezy tlenku grafenu zastosowano zmodyfikowaną, znaną i efektywną metodę Hummersa, polegającą na kilkuetapowym procesie utleniania proszku grafitowego. W opisie brak jednak nawet szacunkowej wydajności (efektywności) tego procesu. Napełniacze hybrydowe otrzymano natomiast trzema zoptymalizowanymi metodami, wykorzystując jako nośnik węglowy tlenek grafenu, nanopłatki grafenowe i wielościenne nanorurki węglowe i różne prekursorzy nanocząstek tlenku żelaza. Metody te to: współstrącanie (1), homogeniczne strącanie (2) oraz szczepienie nanocząstek superparamagnetycznego tlenku żelaza na powierzchniach grafenowych przy użyciu związków silanowych (3). Trzecią metodę zastosowano do funkcjonalizowania GO i GNP. Proszę o informacje, dlaczego zrezygnowano z modyfikacji tym sposobem nanorurek MWCNT. Następnie opisano przygotowanie kompozytów na bazie polietylenu LDPE oraz żywicy epoksydowej. Jako napełniacz w kompozytach z LDPE zastosowano różne ilości układu  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ , przy czym proces formowania kształtek metodą prasowania pod ciśnieniem przeprowadzono bez i z udziałem pola magnetycznego. Do wytworzenia kompozytów żywicy epoksydowej wybrano natomiast otrzymane metodą współstrącania dekorowane  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lub  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanopłatki GNP, a proces sieciowania przeprowadzono także w polu magnetycznym. Ostatnia część tego rozdziału zawiera wykaz i opis zastosowanych technik charakteryzacji, obejmujących metody spektroskopowe (spektroskopia Ramana, spektroskopia fotoelektronów XPS), dyfrakcyjne (dyfrakcja rentgenowska XRD), mikroskopowe (SEM, TEM), termiczne (DSC, TGA), termomechaniczne (DMA) oraz badania przewodnictwa elektrycznego, właściwości pirorezystywnych i zdolności ekranowania promieniowania elektromagnetycznego (EMI). W mojej ocenie wybór tych metod był właściwy.

W rozdziale 4 (*Results and discussion*), poświęconym omówieniu i dyskusji wyników, można wyróżnić dwie części. Pierwsza z nich (p. 4.1.) dotyczy charakterystyki wszystkich zsyntetyzowanych przez Doktorantkę napełniaczy hybrydowych złożonych z pochodnych grafenowych i tlenków żelaza, a nie tylko napełniaczy wybranych w dalszych badaniach do wytwarzania kompozytów. Pokazano jaki wpływ na strukturę i morfologię otrzymanych materiałów mają warunki ich wytwarzania, charakter powierzchni materiału grafenowego i rodzaj prekursorów tlenku żelaza. Tlenowe grupy funkcyjne obecne w znaczących ilościach w tlenku grafenu GO, w mniejszych w nanopłatkach grafenowych i MWCNT, a także strukturalne defekty w warstwach grafenowych pełnią rolę miejsc kotwiczenia jonów żelaza, które następnie w wyniku hydrolizy, zarodkowania tworzą struktury krystaliczne nanocząstek tlenku żelaza. Stwierdzono, że warunki syntezy oraz atmosfera reakcji (powietrze lub azot) mają kluczowy wpływ na rodzaj tworzącego się tlenku ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lub  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i fazy krystalicznej, rozmieszczenie nanocząstek i stopień aglomeracji tlenku żelaza na powierzchni platform grafenowych, co ma istotne znaczenie dla projektowania materiałów o pożądanych właściwościach. Otrzymane wyniki pozwalają na dobranie metody syntezy do odpowiedniej, pożądanej formy napełniacza hybrydowego

Analizę morfologii napełniaczy hybrydowych także podzielono na dwie części, rozpoczynając od scharakteryzowania pochodnych tlenku grafenu GO i nanopłatków

grafenowych GNP. Wyniki analiz mikroskopowych SEM i TEM wraz z analizą EDX pokazały, że we wszystkich materiałach otrzymanych z GO i GNP została zachowana warstwowa, dwuwymiarowa struktura grafenu, przy czym sposób rozmieszczenia nanocząstek tlenków żelaza zależał od rodzaju procesu. Bardzo ważnym czynnikiem była także atmosfera prowadzenia procesu – współstrącanie prowadzone w powietrzu skutkowało powstawaniem maghemitu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a w atmosferze azotu możliwe było otrzymanie magnetytu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) dodatkowo o bardziej jednorodnym rozmieszczeniu na powierzchni GNP.

Strukturę i morfologię powierzchni hybryd na bazie pochodnych grafenu GO i GNP, dekorowanych nanocząstkami tlenku żelaza charakteryzowano także metodami dyfrakcji rentgenowskiej XRD, spektroskopii Ramana i rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów XPS. Dzięki analizie XRD określono, że dominującą fazą krystaliczną tlenku żelaza jest sześcienny  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemit), obecny jako główny produkt krystalizacji we wszystkich hybrydach, niezależnie od prekursora grafenu. Stwierdzono także, że sposób syntezy i jej prowadzenie w atmosferze azotu (sprzyja powstaniu magnetytu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) wpływa na wielkość kryształitów i odkształcenie sieci. Z kolei spektroskopia Ramana pokazała skuteczne zakotwiczenie cząstek tlenku żelaza na powierzchniach grafenu GO, także potwierdziła obecność maghemitu i strukturę grafenową otrzymanych hybryd oraz wskazała na spodziewany wzrost gęstości defektów po osadzeniu nanocząstek tlenku żelaza.

Dzięki analizie XPS, oprócz potwierdzenia składu pierwiastkowego i skutecznego połączenia nanocząstek IO z powierzchniami grafenowymi, stwierdzono, że powierzchniowa zawartość żelaza zależy od sposobu syntezy hybryd, a najskuteczniejszą metodą umożliwiającą zakotwiczenie największych ilości nanocząstek tlenku żelaza (największe stężenia Fe) okazało się homogeniczne strącanie tlenku żelaza, podczas gdy hybrydy na bazie APTES charakteryzowały się minimalną powierzchniową zawartością żelaza, szczególnie w przypadku GNP.

Właściwości termiczne próbek pochodnych grafenowych GO i GNP oraz hybryd z nich otrzymanych określono na podstawie analizy termogravimetrycznej TGA. Wyniki analiz wskazały, że większą stabilnością termiczną charakteryzują się próbki GNP i hybrydy tego materiału grafenowego opartego na IO w porównaniu z tlenkiem grafenu GO i analogicznymi hybrydami. Ponadto doszczepione metodami współstrącania i homogenicznego strącania nanocząstki żelaza działają ochronnie, ograniczając proces degradacji termicznej szczególnie hybryd GO.

Część pracy dotyczącą charakterystyki hybrydowych napełniaczy grafenowych zamyka podrozdział dotyczący struktury i morfologii hybryd na bazie wielościennych nanorurek węglowych. Komercyjnie dostępne MWCNT wykorzystano jako podłoże napełniacza hybrydowego dekorowanego nanocząstkami IO. Analizy mikroskopowe SEM i TEM pokazały, że metodą współstrącania otrzymano napełniacz hybrydowy z jednolicie dołączonymi nanocząstkami IO, z niewielkim udziałem aglomeratów. Stężenia atomów C, O i Fe w MWCNT i hybrydzie określono za pomocą spektroskopii EDX, a wyznaczone zmiany udziału poszczególnych pierwiastków potwierdziły skuteczność procesu szczepienia. Dzięki wynikom analizy spektroskopowej Ramana i XRD określono, że na powierzchni nanorurek węglowych

MWCNT osadzone są jednofazowe nanocząstki maghemitu w hybrydzie przygotowanej metodą współstrącania. W tej części nie podano jednak żadnych informacji o właściwościach napełniacza hybrydowego MWCNT, w którym nanocząstki IO dołączono metodą homogenicznego strącania, co opisano w punkcie 3.3.2.

Druga część rozdziału czwartego (*Results and discussion*) dotyczy charakterystyki kompozytów polimerowych otrzymanych z wybranymi napełniaczami hybrydowymi opisanymi powyżej. Badania zebrane i opisane w tym punkcie (p. 4.2.) są pod względem aplikacyjnym bardzo ważnym i głównym elementem pracy, ponieważ pokazują skuteczność i potwierdzają celowość przeprowadzonych badań. Wytwarzano i scharakteryzowano trzy rodzaje materiałów:

- 1) Kompozyty przewodzące na bazie polietylenu LDPE** – jako napełniacz matrycy LDPE zastosowano 5 i 10% objętościowych wielościennych nanorurek węglowych MWCNT powlekanych nanocząstkami tlenku żelaza. Kompozyty formowano bez i w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, a ten rodzaj napełniacza wybrano ze względu na wysoki współczynnik kształtu i łatwość tworzenia zoptymalizowanych ścieżek przewodzenia w porównaniu z np. geometrią płatkową GNP. Na podstawie przeprowadzonych analiz (SEM, XRD, spektroskopia Ramana, DSC, TGA, przewodnictwo elektryczne) określono morfologię, właściwości termiczne (krystalizacja i topnienie, stabilność termiczna), elektryczne i pirorezystywne (zmiany rezystywności elektrycznej w funkcji temperatury) otrzymanych kompozytów. Wykazano, że pole magnetyczne umożliwia częściowe porządkowanie nanonapełniacza w matrycy polimerowej, szczególnie przy mniejszej zawartości napełniacza (5 % obj.), co istotnie oddziałuje na morfologię, strukturę krystaliczną, właściwości cieplne oraz elektryczne kompozytów (zwiększenie przewodnictwa). Dodatek napełniacza wpłynął na poprawę stabilności cieplnej kompozytów oraz wzrost przewodnictwa elektrycznego. Uzyskane wyniki wskazują, że wytworzone kompozyty mogą zostać wykorzystane do wytwarzania sensorów pirorezystywnych.
- 2) Kompozyty epoksydowe jako układy przewodzące prąd elektryczny** – jako matrycę polimerową użyto dianową, małowisklejącą żywicę epoksydową utwardzaną trietylenotetraaminą, a jako napełniacz wykorzystano hybrydy na bazie nanopłatków grafenowych GNP funkcjonalizowane  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lub  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (w ilości 2%, 4%, 5% i 7% obj.). Hybrydy te syntetyzowano metodą współstrącania w atmosferze otoczenia ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oraz azotu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Proces sieciowania przeprowadzono bez i w polu magnetycznym. Materiały te wytworzono w celu określenia wpływ rodzaju tlenku żelaza, warunków syntezy, ilości napełniacza i pola magnetycznego podczas otrzymywania dyspersji napełniacza w matrycy epoksydowej na morfologię, dynamiczne właściwości mechaniczne i przewodnictwo elektryczne. Obserwacje SEM pokazały, że pole magnetyczne generuje uporządkowanie napełniacza w postaci wydłużonych, łańcuchowych struktur równoległych do kierunku pola, przy zachowaniu dobrej adhezji międzyfazowej. Wraz ze wzrostem zawartości napełniacza, w odniesieniu do czystej matrycy, podczas analizy DMA obserwowano znaczące zwiększenie modułu zachowawczego w stanie szklistym i elastycznym, natomiast

$T_g$  wzrastała maksymalnie o 6 stopni. Dla testowanych kompozytów zawierających nanopłatki GNP pokryte  $Fe_3O_4$  stwierdzono zwiększenie przewodnictwa elektrycznego i przenikalności elektrycznej wraz ze wzrostem zawartości  $Fe_3O_4$ /GNP.

**3) Kompozyty epoksydowe do ochrony przed promieniowaniem gamma** – matrycę epoksydową modyfikowano napełniaczem otrzymanym na bazie nanopłatków grafenowych GNP funkcjonalizowanych podobnie jak w punkcie powyżej  $Fe_2O_3$  lub  $Fe_3O_4$ , ale w innych ilościach (5%, 10%, 15% i 20% mas.) i utwardzono bez użycia pola magnetycznego, co skutkowało losowym ułożeniem cząstek napełniacza. Modyfikator ten wybrano ze względu na jego dwuwymiarową geometrię, dużą powierzchnię właściwą oraz zdolność tworzenia sieci przewodzących, co sprzyja absorpcji promieniowania i ogranicza odbicie. Kompozyty te wytworzono bowiem w celu określenia parametrów ekranowania promieniowania gamma, skuteczności ochrony przed promieniowaniem dla energii w zakresie 0,244-1,408 MeV. Promieniowanie gamma stosowane w wielu dziedzinach, ma szkodliwy wpływ na organizmy żywe, co wymusza rozwój nowych, skutecznych, lekkich, łatwych w przetwórstwie materiałów osłonowych. Na podstawie obserwacji w mikroskopie SEM stwierdzono dobre zdyspergowanie napełniacza w matrycy epoksydowej i adhezję na granicy faz. Podobny stopień uporządkowania struktur grafenu w kompozytach z  $Fe_2O_3$  i  $Fe_3O_4$  potwierdziła analiza spektroskopii Ramana. Po oznaczeniu szeregu parametrów opisanych w p. 4.2.2.2.3. (*Gamma radiation shielding characteristic of epoxy composites*) stwierdzono, że najlepsze właściwości ochronne wykazywały kompozyty o najwyższej zawartości napełniacza (20% mas.), niezależnie od rodzaju tlenku żelaza.

Po opisie i dyskusji wyników Doktorantka przedstawiła ich podsumowanie (roz. 5) i wnioski końcowe (roz. 6) potwierdzające zrealizowanie założonych celów badawczych i podkreślające najważniejsze osiągnięcia. Następnie, jak już wcześniej podano, do pracy dołączony jest wykaz literatury, spis rysunków i tabel. Na końcu pracy Doktorantka zebrała swój dorobek naukowy, z którego wynika, że Pani Anastasiia Kobyliukh jest współautorką 15 publikacji naukowych, z czego 5 dotyczy tematyki pracy, oraz 15 wystąpień konferencyjnych. Była także beneficjentem projektu badawczego na rzecz rozwoju młodych naukowców: „Hybrydowe struktury grafenowe z nanocząstkami tlenku żelaza – otrzymywanie, funkcjonalizacja i zastosowanie jako nanonapełniacze w kompozytach polimerowych”, uczestniczyła w wymianie bilateralnej między PAN a akademiami nauk w Ukrainie i Bułgarii, wygłaszała prezentacje seminaryjne oraz brała udział w wydarzeniach popularnonaukowych. Osiągnięcia te wskazują na duże zaangażowanie i aktywność naukową Pani Anastasii Kobyliukh.

W mojej opinii rozprawa przygotowana jest w sposób staranny, logicznie ułożona, z zachowaniem jednolitego, spójnego formatu wszystkich elementów. Pod względem edycyjnym nie budzi większych zastrzeżeń.

Zapewne przeoczeniem są błędny opis rys. 16, w którym stwierdzono, że rozpraszanie Rayleigha zilustrowano kolorem zielone, a którego na tym rysunku nie ma (str. 50); niejednoznaczny opis rys. 35 i odniesienie do niego w tekście na str. 100 (które mikrofotografie

SEM dotyczą próbek otrzymanych w polu magnetycznym?) oraz błędny opis rys. 38 i brak jednego z widm Ramana (dla próbki HF10-LDPE nie ma także wyników analiz XRD, DSC i TGA).

Do treści rozprawy oraz otrzymanych i omówionych w niej wyników mam kilka uwag i pytań wymagających wyjaśnienia bądź dyskusji. W związku z tym bardzo proszę Doktorantkę o komentarz do następujących kwestii i zagadnień:

- 1) Dlaczego atmosferę azotu w syntezie hybrydowych napełniaczy zastosowano tylko dla jednego układu, nanopłatków GNP dekorowanych metodą współstrącania? Dlaczego nie wszystkie analizy wykonano dla tej próbki, np. nie ma wykonanej dla niej analizy XPS i TGA?
- 2) Proszę o wyjaśnienie jak należy rozumieć jednostkę [a.u.] użytą w opisie przepływu ciepła („Heat flow”) na krzywej DSC.
- 3) Czy w jakiś sposób oceniano stopień przereagowania/usieciowania żywic epoksydowych w utworzonych kompozytach epoksydowych?
- 4) Rysunki 41c i 41d pokazują strukturę kompozytów usieciowanych w zewnętrznym polu magnetycznym. Jak podano w opisie tego w rysunku, w porównaniu z kompozytem niepoddanym obróbce, rozkład cząstek napełniacza zmienił się, formując wydłużone, łańcuchowe obszary napełniacza zorientowane równoległe do kierunku pola magnetycznego – proszę podać kierunek działania tego pola na wskazanych rysunkach.
- 5) Jak należy interpretować dane zebrane w Tabeli 17 (The electrical parameters, permittivity ( $\epsilon$ ) and conductivity ( $\sigma$ ) for epoxy composites with different content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GNPcp}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GNPcpN2}$  with MF and without MF), tzn. fakt, że dla próbek z zawartością napełniacza 2, 3 i 4% podane są dwukrotnie wyznaczone parametry? Czy dane dotyczą kompozytów zawierających  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GNPcp}$  i oddzielnie  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GNPcpN2}$ ?
- 6) W streszczeniu pracy podano, że ilość napełniacza  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$  w kompozytach z LDPE zmienia się w zakresie od 5 do 20% obj. Jaką ilość tego dodatku stosowano, ponieważ w roz. 4.2.1. podano inne ilości, tzn. 5-10% obj.?

Podsumowując, badania przeprowadzone przez Panią mgr inż. Anastasię Kobyliukh i opisane w przedłożonej dysertacji pokazały, że modyfikacja powierzchni grafenu za pomocą nanocząstek tlenku żelaza, a następnie zastosowanie tak otrzymanych napełniaczy hybrydowych do formowania kompozytów polimerowych, także w polu magnetycznym, umożliwia efektywną optymalizację składu i struktury kompozytów oraz ekonomicznie korzystną drogę rozwoju materiałów wielofunkcyjnych. Opracowane kompozyty na bazie polietylenu i żywic epoksydowych wykazują wysoki potencjał aplikacyjny, szczególnie w ekranowaniu promieniowania elektromagnetycznego i gamma oraz w sensorach pirorezystywnych i biomedycznych.

Uważam, że recenzowana praca to oryginalny i wartościowy materiał naukowo-badawczy z dużym potencjałem aplikacyjnym. W pełni spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim w myśl obowiązującej Ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018 r. (t.j. Dz. U. z 2024 r., poz. 1571 z późn. zm.). W związku z tym zwracam się do Rady Naukowej Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych

Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Pani mgr Anastasii Kobyliukh do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Ponadto szeroki zakres oraz wysoka jakość badań zaprezentowanych w rozprawie, a także wnikliwe i rzetelne opracowanie oraz interpretacja wyników analiz, ich istotna wartość merytoryczna i aplikacyjna, świadczą o znaczących kompetencjach naukowo-badawczych Doktorantki. Biorąc powyższe pod uwagę, wnoszę również o wyróżnienie rozprawy Pani mgr Anastasii Kobyliukh.

*Beata Moneta Senotak*