



prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski  
czł. koresp. PAN  
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
tel. +48 61 665 3720, fax +48 61 665 3649  
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Poznań, 02.09.2020 r.

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr Marty Goliszek**

z tytułu

**„Modyfikacja i zastosowanie ligniny do syntezy materiałów polimerowych”**

opracowana na zlecenie Pani prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej

- Dyrektora Instytutu Nauk Chemicznych

(pismo nr L.dz. 707/WCHIC/2020 z dn. 01.07.2020 r.)

Rozprawa doktorska Pani mgr Marty Goliszek została zrealizowana w Katedrze Chemii Polimerów Instytutu Nauk Chemicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem dr hab. Beaty Podkościelnej, prof. uczelni oraz dr Oleny Sevastyanovej będącej promotorem pomocniczym w recenzowanej dysertacji, ponadto reprezentującej Królewski Instytut Technologiczny w Sztokholmie,

Tematyka poruszana w ramach niniejszej pracy wpisuje się w zagadnienia związane z rozwojem materiałów polimerowych. Dotyczy projektowania i otrzymywania nowych materiałów z udziałem ligniny. Zakres rozprawy obok walorów stricte poznawczych stanowi istotną wartość użytkową. Szczególnie mi to imponuje, nie tylko jako chemikowi, ale również inżynierowi. Powszechnie wiadomo, że liczne ośrodki naukowe, czy rozwojowe pracują nad zagadnieniami związanymi z wykorzystaniem biopolimerów. Jednym z bardzo obiecujących jest lignina. Wynika to głównie z jej unikalnej struktury chemicznej, cennych właściwości, jak i relatywnie dużej dostępności. Wykorzystanie tego typu polimeru do opracowywania nowych materiałów i ich zastosowań w licznych rozwiązaniach jest ze wszech miar cenne i w pełni uzasadnione.

Gratuluję zatem Pani mgr Marcie Goliszek podjęcia się tego ważnego tematu naukowego, a Paniom Promotor ciekawie sformułowanego zagadnienia poznawczego. O istotności podjętych badań świadczą dane zaczerpnięte z bazy naukowej SCOPUS (z dn. 1.09.2020 r.).

I tak poszczególne obszary stanowią imponujące liczby wynoszące odpowiednio 197 926 dla frazy *lignin*, 43 557 dla *lignin modification* czy aż 1 342 308 dla *hybrid materials* oraz 83 573 dla *polymeric microspheres*. To wartości ogromne i wskazują istotność tematyk, jak i konkurencyjność światową podjętych badań.

Przedstawiona do oceny dysertacja doktorska stanowi monotematyczny cykl 7 oryginalnych prac ogłoszonych drukiem w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania *Impact Factor* z listy *Thomson Reuters JCR* oraz jedną także anglojęzyczną z bazy MNiSW, z wiodącym wkładem Pani Marty Goliszek, co zostało potwierdzone stosownymi oświadczeniami wszystkich autorów artykułów wchodzących w skład recenzowanego zbioru. Wskazują one jednoznacznie na główny udział Doktorantki w realizację badań będących ich przedmiotem. Liczba współautorów tych prac waha się od 2 do 7, co jest typowe dla prac o charakterze poznawczym i eksperymentalnym, zwłaszcza przy tak dużej wartości dodanej. W 7 publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem, a tylko w jednej drugim. Cykl tych prac został opatrzony bogatym jak na formę tzw. résumé komentarzem mającym na celu zilustrować zasadność podejmowanych badań oraz ich spójność. Dysertacja została skonstruowana niemal w klasyczny sposób. Jej strukturę stanowią: wprowadzenie, część literaturowa, cel i zakres pracy, część badawcza, wnioski, bibliografia, streszczenia w językach polskim i angielskim oraz imponujący dorobek Autorki, jak również aneks (pełne wersje prac stanowiących trzon rozprawy doktorskiej). Praca liczy 89 stron maszynopisu z wyłączeniem aneksu. Taka forma prezentacji wyników uzyskanych w trakcie realizacji studiów doktoranckich, jest coraz częściej wybierana i w pełni uzasadniona, gdyż wymaga ich opublikowania jeszcze przed obroną pracy, a także poddania ich wnikliwej ocenie przez międzynarodowe grono specjalistów na etapie edytorskim. Podstawę dysertacji stanowi zatem 8 artykułów opublikowanych w wydawnictwach i czasopismach o istotnej randze (*Adsorption; Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, Sectio AA; Cellulose; European Polymer Journal; International Journal of Biological Macromolecules; Materials; Physicochemical Problems of Mineral Processing; Pure and Applied Chemistry*) o sumarycznym współczynniku *Impact Factor* = 23,381 (wyliczonym w oparciu o rok wydania publikacji) i łącznej liczbie punktów MNiSW wynoszącej 555.

Układ dysertacji jest typowy dla prac doktorskich składających się ze zbioru powiązanych ze sobą tematycznie publikacji. W pierwszej części opisu Doktorantka w prowadziła czytelnika, w kompetentny sposób, w nurt rozprawy. Dokonując rzetelnej analizy aktualnego stanu wiedzy (cytuując 142 aktualne pozycje literaturowe) zdefiniowano cel i zakres pracy dotyczący

modyfikacji i zastosowania ligniny w syntezie różnorodnych materiałów polimerowych, uwzględniając charakterystykę ich właściwości oraz możliwości zastosowań praktycznych.

Nie chcąc opisywać szczegółowo bogatej i wartościowej zawartości ocenianej pracy dokonam tylko „syntetycznego” streszczenia obszarów tematycznych, podając najistotniejsze informacje.

Pierwsza praca zatytułowana *New approach in the application of lignin for the synthesis of hybrid materials* z monotematycznego zbioru autorstwa Podkościelna B., Goliszek M., Sevastyanova O. opublikowana w czasopiśmie *Pure and Applied Chemistry* 2017, 89, 161-171 dotyczy opracowania prostej i wydajnej metody modyfikacji handlowej ligniny kraft (odczynnik chemiczny jako źródło surowcowe) przy użyciu chlorku metakryloilu. W drugim kroku metakrylowa pochodna ligniny wykorzystana została w syntezie porowatych hybrydowych mikrosfer opartych na diwinylobenzenie (DVB) i trietoksywinylosilanie (TEVS). Doktorantka umiejętnie zastąpiła styren (w porównaniu do otrzymywanych wcześniej materiałów diwinylobenzen-co-styren-co-lignina) przez TEVS, co skutkowało otrzymaniem produktu o znacznie większej porowatości. Obok charakterystyki struktury porowatej i morfologicznej dokonano także oceny efektywności modyfikacji bazując na technikach ATR/FT-IR,  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR. Niestety wspomnę w tym miejscu o lapsusie językowym zwanym gałęź desorpcyjna. Lepiej stosować klasyczny opis brzmiący krzywe adsorpcji i desorpcji.

Z kolei w drugiej pracy Goliszek M., Podkościelna B., Fila K., Riazanova A.V., Aminzadeh S., Sevastyanova O., Gun'ko V.M. (2018) *Synthesis and structure characterization of polymeric nanoporous microspheres with lignin*, *Cellulose* 25(10) 5843-5862 do syntezy polimerowych mikrosfer Autorka rozprawy wykorzystała niskocząsteczkową frakcję ligniny kraft, otrzymaną w procesie frakcjonowania z zastosowaniem ultrafiltracji membranowej ługu czarnego za pomocą membran ceramicznych ( $M_w$  cut-off=5 kDa). Eksperymenty te są wynikiem współpracy z Królewskim Instytutem Technologicznym (KTH, Sztokholm, Szwecja). Dokonano dwóch serii syntez mikrosfer opartych na styrenie i/lub diwinylobenzenie. W pierwszej serii zastosowano niskocząsteczkową frakcję ligniny, w drugiej zaś (porównawczej) ligninę handlową (produkt dostarczony przez firmę Sigma-Aldrich). Przed polimeryzacją lignina niskocząsteczkowa zmodyfikowana została za pomocą bezwodnika metakrylowego, lignina handlowa zaś, za pomocą chlorku metakryloilu. Do syntezy mikrosfer zastosowano ligninę modyfikowaną, jak również ligninę niemodyfikowaną. Warto wspomnieć, że Pani mgr Marta Goliszek skorzystała z eksperckiej wiedzy prof. Gun'ko (Ukraińska Akademia Nauk, Kijów). Wczytując się w opis tej pracy, jak i analizując opublikowany oryginał pozostaje pewien niedosyt opisu oddziaływań na podstawie rezultatów analizy

techniką XPS. Proszę o bardziej dogłębne pochylenie się nad tym trudnym, ale ważnym zagadnieniem.

W publikacji wydanej w czasopiśmie *International Journal of Biological Macromolecules* zastosowano metakrylową pochodną frakcji ligniny o niskiej masie cząsteczkowej do syntezy polimerowych kompozytów na bazie styrenu lub metakrylanu metylu na drodze tzw. polimeryzacji w masie. Otrzymane materiały poddano przyspieszonym laboratoryjnym testom starzeniowym, celem oceny wpływu udziału ligniny na ich wytrzymałości na działanie wilgoci oraz promieniowania UV. Dokonano także opisu struktury powierzchniowej (zastosowanie profilometrii optycznej). Praca ta jest interesująca z punktu widzenia opracowania interesującego nowego układu kompozytowego. Wydaje się, że zastosowanie metody ATRP (koncepcja prof. Matyjaszewskiego, Carnegie Mellon University) byłoby ciekawym tematem badawczym na przyszłość.

Pozostając w tematyce materiałów kompozytowych, zaproponowano również metodę otrzymywania biokompozytów z ligniną z wykorzystaniem techniki fotopolimeryzacji – funkcjonalnej metody generowania zawansowanych układów hybrydowych itp. Rezultaty tych działań zamieszczono w artykule *Synthesis and characterization of polymer biocomposites with lignin* (Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2019, 55, 1375–1381). Zastosowano w tym celu diakrylan bisfenolu A, jako główny monomer, akrylan 2-etyloheksylu, w roli rozcieńczalnika aktywnego oraz handlową ligninę kraft jako wypełniacz. Głównym celem tej pracy było określenie wpływ wzrastającej ilości ligniny na właściwości kompozytów. Uważam, że kontynuacja badań w tym obszarze z poszerzeniem aspektów kinetycznych reakcji fotopolimeryzacji i innych parametrów reakcji ma istotne znamiona rozwoju tego ciekawego zagadnienia.

Renoma i doświadczenie Wydziału Chemii UMCS w zakresie adsorpcji i technikach rozdzielania złożonych układów zostały wykorzystane z powodzeniem w publikacji Goliszek M., Sobiesiak M., Fila K., Podkościelna B. (2019) *Evaluation of sorption capabilities of biopolymeric microspheres by the solid-phase extraction*, Adsorption 25(3) 289-300, gdzie podjęto próbę zastosowania otrzymanych biopolimerowych mikrosfer w procesach sorpcyjnych. Przeprowadzono w tym celu ekstrakcję do fazy stałej i zbadano zdolności sorpcyjne mikrosfer do usuwania z roztworów wodnych związków fenolowych, zawierających w swojej strukturze atomy fluoru. W charakterze związków testowych zastosowano: fenol, 2-fluorofenol, 2,6-difluorofenol oraz 2,4,6-trifluorofenol. Jako efektywne sorbenty hybrydowe wykorzystano mikrosfery oparte na trietoksywinylosilanie i diwinylobenzenie, otrzymane według procedur opublikowanych w dwóch pierwszych pracach stanowiących ocenianą rozprawę.

W obu przypadkach zastosowano handlową ligninę kraft zmodyfikowaną za pomocą chlorku metakryloilu.

Prace Goliszek M., Wiącek A.E., Wawrzekiewicz M., Sevastyanova O., Podkościelna B. (2019) *The impact of lignin addition on the properties of hybrid microspheres based on trimethoxyvinylsilane and divinylbenzene*, European Polymer Journal 120, 109200 oraz Goliszek M., Podkościelna B., Sevastyanova O., Gawdzik B., Chabros A. (2019) *The influence of lignin diversity on the structural and thermal properties of polymeric microspheres derived from lignin, styrene and/or divinylbenzene*, Materials 12(18) 2847 bazują na eksperymentach związanych z frakcjonowaniem rozpuszczalnikowym lignin. Jest to efekt kompetencji i właściwej współpracy naukowej Pani dr Sevastyanovej oraz Autorki recenzowanej rozprawy, nie pomijając udziału merytorycznego Pani Profesor Beaty Podkościelnej.

Pierwszy nurt tych badań zogniskowano na syntezę hybrydowych mikrosfer na bazie trimetoksywinylosilanu, diwinylobenzenu oraz ligniny celem uzyskania jednolitego materiału ligninowego, charakteryzującego się wysoką zawartością hydroksylowych grup fenolowych, niską masą cząsteczkową oraz niską polidispersyjnością. W tym celu przeprowadzono proces frakcjonowania rozpuszczalnikowego z użyciem metanolu (KTH, Sztokholm, Szwecja).

Autorka wspomina, że wyznaczono właściwości elektrokinetyczne materiałów hybrydowych w oparciu o technikę DLS (dynamiczne rozpraszanie światła), co nie jest poprawne. Zastosowany aparat ZetaPlus-Biomass firmy Brookhaven Instruments Co. umożliwia niezależne pomiary wielkości cząstek i potencjału elektrokinetycznego, jednakże ten drugi parametr wyznaczany jest w oparciu o technikę ELS (elektroforetyczne rozpraszanie światła). Dodam, że w oryginale opublikowanym w renomowanym czasopiśmie *European Polymer Journal* błędu z tego zakresu nie odnotowałem.

W ramach kolejnej pracy, z tego nurtu tematycznego, opisano wpływ procesu frakcjonowania rozpuszczalnikowego oraz pochodzenia ligniny na właściwości polimerowych mikrosfer. Przeprowadzono szereg syntez polimerowych mikrosfer na bazie styrenu i/lub diwinylobenzenu, z użyciem ligniny otrzymanej w procesie frakcjonowania rozpuszczalnikowego (KTH, Sztokholm, Szwecja). Materiał wyjściowy stanowiły ligniny kraft uzyskane w technologii Lignoboost ze świerku (*Picea abies L.*) oraz z eukaliptusa (*Eucalyptus grandis*). Nadrzędnym celem tych badań była ocena wpływu pochodzenia oraz właściwości uzyskanych frakcji lignin na właściwości otrzymanych z ich udziałem polimerowych mikrosfer, a szczególnie na ich strukturę porowatą.

Podsumowanie istotności ligniny, z wyraźnym podkreśleniem jej roli w przemyśle chemicznym, stanowi artykuł przeglądowy *The application of lignin as renewable raw material*

*in chemical industry* autorstwa Pań Marty Goliszek i Beaty Podkościelnej opublikowany w czasopiśmie *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, Sectio AA* 2018, 73, 31-40. W pracy tej wskazano ogromny potencjał ligniny w zastosowaniach przemysłowych do pozyskiwania fenolu, DMSO, BTX, waniliny, jak również jako prekursora do otrzymywania włókna węglowego oraz do syntezy szerokiej gamy materiałów polimerowych.

Rolą i obowiązkiem recenzenta jest przede wszystkim wskazanie pewnych nieprawidłowości, niedoskonałości czy kwestii dyskusyjnych. Zadanie to zostało mi już znacznie ułatwione, gdyż recenzowany cykl prac został poddany rzeczowej i wnikliwej ocenie przez kompetentnych ekspertów. Jak zapewne zauważono nieliczne spostrzeżenia kontrowersyjne czy sugestie godne rozważenia zaznaczyłem podczas opisu każdej z prac. W tym miejscu chciałbym wyraźnie podkreślić, że oceniana praca jest przygotowana nienagannie merytorycznie, a jej szatę czy też elegancję graficzną można rekomendować jako tzw. *template* dla innych osób przygotowujących prace doktorskie czy habilitacyjne.

Przygotowując opinię o dysertacji doktorskiej nie można również nie spojrzeć na całokształt dokonań naukowych Pani mgr Marty Goliszek. Jest ona współautorką łącznie piętnastu publikacji wydanych w renomowanych czasopismach o sumarycznym IF=36,691 i punktacji MNiSW wynoszącej 1075, co można uznać za wspaniały, godny uznania wynik. Udział Doktorantki w konferencjach krajowych i zagranicznych jest także ogromny, czego efektem jest pozytywnie porażająca ilość doniesień konferencyjnych i pokonferencyjnych, w tym również monograficznych. Na podkreślenie zasługuje także udział Doktorantki w realizacji projektów badawczych (również finansowanych ze środków europejskich) czy mobilności naukowej (staże w Szwecji i we Włoszech). Pani mgr Marta Goliszek była 5. krotnie nagradzana za osiągnięcia naukowe. Reasumując całokształt działalności naukowej Doktorantki muszę z radością uznać, że jest on bliższy postępowaniom habilitacyjnym niż doktorskim. Zatem nauka może mieć także bardzo optymistyczne oblicze.

Podsumowując jednoznacznie stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca doktorska zatytułowana „Modyfikacja i zastosowanie ligniny do syntezy materiałów polimerowych” spełnia wszystkie wymogi formalne i zwyczajowe, a dorobek publikacyjny mgr Marty Goliszek trzeba uznać za imponujący. Wniosuję zatem do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Nauk Chemicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o przyjęcie pracy i przeprowadzeniem dalszych etapów przewodu doktorskiego. Chciałbym wyraźnie podkreślić istotny wkład Doktorantki w rozwój dyscypliny nauki chemicznej. Mnogość wykonanych syntez, poprawność zaplanowanych eksperymentów, umiejętność

wykorzystania nowoczesnych technik i metod badawczych, dojrzała interpretacja uzyskanych wyników i analiz oraz jakość ocenianych prac świadczą o niezwykle wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autorki. Dodatkowo, dysertację doktorską Kandydatki do stopnia naukowego uznaję za wyróżniającą (ponadprzeciętna wartość naukowa) – składając w tej formie wniosek formalny o jej wyróżnienie, a Uczelni, Wydziałowi (Instytutowi) i Paniom Promotor gratuluję tak ambitnej i zdolnej Doktorantki.

