

Prof. dr hab. Magdalena Zborowska
Instytut Chemicznej Technologii Drewna
Wydział Technologii Drewna
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Recenzja pracy doktorskiej pt.:
„Modyfikacja i zastosowanie ligniny do syntezy materiałów polimerowych”

1. Podstawa prawna

Recenzję pracy doktorskiej Pani Marty Goliszek sporządzono w odpowiedzi na pismo Pani prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej, Dyrektora Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie z dnia 01.07.2020. Pismo to informowało, że decyzją Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie zostałam powołana na recenzenta w przewodzie doktorskim Pani mgr Marty Goliszek.

2. Wprowadzenie

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Marty Goliszek została wykonana w Katedrze Chemii Polimerów Wydziału Chemii UMCS. Promotorem rozprawy jest dr hab. Beata Podkościelna, prof. UMCS a promotorem pomocniczym dr Olena Sevastyanova z Królewskiego Instytutu Technologicznego w Sztokholmie. Praca została wykonana w uznanym i liczącym się zespole międzynarodowym, który legitymizuje się imponującym dorobkiem naukowym w zakresie, m.in. badań ligniny jako składnika biomasy oraz zastosowania ligniny do syntezy materiałów polimerowych.

O wyjątkowych właściwościach ligniny, związku wielofunkcyjnego i aromatycznego, a przy tym odnawialnego i biodegradowalnego, wiadomo już od dawna. Ten drugi po celulozie co do obfitości występowania w naturze polimer wyodrębniany jest z biomasy w procesie produkcji mas celulozowych. Jest to produkt odpadowy tego procesu, a jego ilość sięga 100 mln ton rocznie. Liczne publikacje i patenty potwierdzają, że nieustannie podejmowane są próby „zapanowania” nad tym polimerem, tak jak to zrobiono z innymi głównymi składnikami biomasy, przede wszystkim celulozą, czy w mniejszym stopniu z hemicelulozami. Jednak fakt, że znakomita część ligniny, tj. 98% jest obecnie wykorzystywana jako materiał opałowy jest dowodem, że celu nie osiągnięto. Tylko około 2% dostępnej ligniny jest sprzedawane, głównie w postaci dyspergatorów, klejów i środków powierzchniowo czynnych. W przypadku produktów wysokiej

wartości, które mogą czy też już są na niewielką skalę produkowane z ligniny, tj. BTX, DMSO czy eugenol lub wanilina, technologia produkcji nie jest jeszcze dopracowana. Potrzebne są dalsze prace badawczo-rozwojowe, które spowodują, że te produkty z ligniny będą konkurencyjne dla tych produkowanych z ropy naftowej. Przykładem niech będzie wanilina. Światowy rynek waniliny wynosi od 12.000 ton do 16.000 ton rocznie i 99% z tego to wanilina syntetyczna, produkowana z produktów petrochemicznych. Tak wysoki udział waniliny syntetycznej na rynku wynika głównie z niskiej wydajności produkcji waniliny z ligniny (na poziomie 5-8%) i wygórowanej ceny. Podczas gdy wanilina naturalna kosztuje 1.200-4.000\$/kg, syntetyczna 10-25\$/kg a ta uzyskana z ligniny 100-200\$/kg. Biorąc pod uwagę obecne trendy i konieczność realizacji prac badawczo-rozwojowych zmierzających do zwiększenia wykorzystania ligniny w produktach wysokiej wartości uważam, że praca Pani mgr Marty Goliszek znakomicie się w nie wpisuje. Pani mgr Marta Goliszek realizując pracę poświęconą modyfikacji i zastosowaniu ligniny do syntezy materiałów polimerowych przyczyniła się do postępu w dziecinie wykorzystania biodegradowalnych polimerów naturalnych w obszarach, w których wykorzystywane są związki ropopochodne. Tym samym Jej praca wpisuje się w realizację koncepcji zrównoważonego rozwoju i przyczynia się do ochrony środowiska naturalnego. Uważam, że podjęta tematyka badawcza jest aktualna i uzasadniona.

3. Ocena prac przedstawionych jako osiągnięcie naukowe będące podstawą wniosku o nadania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Rozprawa doktorska Pani mgr Marty Goliszek została przedłożona jako opracowanie zawierające listę publikacji będących przedmiotem rozprawy doktorskiej, wprowadzenie, część literaturową, cel i zakres pracy, część badawczą, wnioski, bibliografię, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz dorobek naukowy Autorki oraz aneks zawierający pełne teksty publikacji składających się na rozprawę doktorską oraz oświadczenia współautorów. Prace naukowe przedstawione jako przedmiot rozprawy doktorskiej to cykl ośmiu artykułów naukowych. Siedem z nich opublikowano w czasopiśmie z bazy *Journal Citation Report*, a jeden w czasopiśmie znajdującym się w wykazie czasopism naukowych MNiSW. Artykuły ukazały się w latach 2017-2019 w następujących czasopiśmie: *Pure and Applied Chemistry* (IF₂₀₁₇=5,294), *Cellulose* (IF₂₀₁₈=3,917), *International Journal Of Biological Macromolecules* (IF₂₀₁₈=4,784), *Physicochemical Problems of Mineral Processing* (IF₂₀₁₈=1,062), *Adsorption* (IF₂₀₁₈=1,731), *European Polymer Journal* (IF₂₀₁₈=3,621), *Materials* (IF₂₀₁₈=2,972) oraz *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, Sectio AA*. **Łączny IF publikacji zgodnie z rokiem opublikowania wynosi 23,381, a liczba punktów MNiSW 555.** Publikacje przedstawione jako przedmiot rozprawy doktorskiej zostały opracowane w zespołach od 2 do 7-osobowych. Jest to zrozumiałe z uwagi na szeroki zakres i wszechstronność badań realizowanych w ramach doktoratu. Warto tu zwrócić uwagę, że większość z

nich powstało w zespołach międzynarodowych, polskim i szwedzkim, a w jednym przypadku również ukraińskim. Jest to niezwykle obiecujące, gdy już w czasie realizacji doktoratu naukowiec prowadzi tak efektywną współpracę międzynarodową. Dołączone do pracy oświadczenia potwierdzają, że udział Doktorantki w powstawaniu publikacji, mimo licznego w niektórych przypadkach współautorstwa, jest zawsze przeważający i waha się od 50 do 80%. Polegał on m.in. na tworzeniu koncepcji badań, przeprowadzeniu analiz i syntez, analizie wyników przygotowaniu manuskryptu oraz redagowaniu odpowiedzi na pytania recenzentów. Potwierdza to, że Doktorantka uczestniczyła w każdym etapie badań, a później opracowaniu manuskryptów do czasu ich opublikowania. Co więcej w siedmiu artykułach Doktorantce współautorzy powierzyli funkcję autora korespondencyjnego, co potwierdza jej przeważający wkład w powstawanie prac.

O wysokim poziomie merytorycznym prac przedstawionych jako osiągnięcie naukowe świadczą czasopisma, w których Doktorantka je opublikowała. Są to prestiżowe czasopisma, w których ukazują się najważniejsze i najnowsze osiągnięcia naukowe z zakresu, m.in. chemii polimerów, badań nad chemicznymi i biologicznymi aspektami naturalnych makrocząsteczek, adsorpcji i inżynierii materiałowej. Prace poświęcone są zagadnieniom, które tworzą logiczną całość i są ze sobą ściśle tematycznie powiązane. Cel pracy, tj. modyfikacja i zastosowanie ligniny w syntezie materiałów polimerowych oraz ocena ich właściwości i możliwości aplikacyjnych został osiągnięty w toku realizacji badań opisanych w pracach, którym przypisano numery od D1 do D8, a poświęcone były: D1 syntezie metakrylowej pochodnej ligniny kraft, którą zastosowano do syntezy hybrydowych mikrosfer opartych na DVB i TEVS, D2 wpływowi budowy strukturalnej ligniny na proces modyfikacji oraz właściwości mikrosfer, D3 odporności wybranych ligninowych polimerów kompozytowych na działanie wilgoci oraz promieniowania UV, D4 właściwościom kompozytów z ligniną otrzymanych za pomocą fotopolimeryzacji, D5 ocenie zdolności sorpcyjnych związków fenolowych zawierających atom fluoru przez mikrosfery polimerowe zawierające ligninę, D6 zdolności sorpcyjnej hybrydowych mikrosfer zawierających ligninę frakcjonowaną, o zdefiniowanych cechach strukturalnych, D7 wpływowi struktury ligniny na właściwości mikrosfer polimerowych, D8 przeglądowi zastosowań ligniny w przemyśle chemicznym. Warto zwrócić uwagę, że to, co poza tematem łączy wszystkie zaprezentowane przez Doktorantkę publikacje to różnorodność zastosowanych przez nią technik analitycznych. W publikacjach tych, poza D8, która ma charakter przeglądowy, Autorka wykorzystuje licznie dostępne obecnie w laboratoriach analitycznych instrumentarium do przygotowania preparatów chemicznych, przeprowadzenia reakcji, rozpoznania struktury chemicznej czy badania właściwości otrzymanego produktu. Potwierdza tym samym swoją biegłość w zakresie wykorzystania metod analitycznych i co ważniejsze umiejętność interpretacji uzyskanych rezultatów. Co więcej, publikowane kolejno prace bazują na wynikach i wnioskach, które ukazały się we wcześniej opublikowanych artykułach i stanowią ich

kontynuację oraz rozwinięcie. Powoduje to, że przedstawiona do oceny dysertacja jest przykładem kompleksowo i rzetelnie opracowanego zagadnienia badawczego.

Do najważniejszych i jednocześnie najciekawszych dokonań Autorki zaliczam:

- 1) Podjęcie zagadnienia związanego z jednorodnością struktury ligniny. Wydaje się, że heterogeniczność struktury, która charakteryzuje ligninę już na etapie jej biosyntezy i towarzyszy, a nawet potęguje podczas jej wyodrębniania z biomasy lignocelulozowej, jest główną przeszkodą w wykorzystaniu ligniny w adekwatnym do jej potencjału zakresie. Mimo to podejmowane są próby wykorzystania ligniny gorszej jakości. Jednak z tzw. "tanich" lignin można wytwarzać duże ilości produktów o niskiej wartości tj. asfalt, biopaliwo, dodatki do cementu. Produkty o wysokiej wartości tj. pochodne fenolowe, wanilina, włókna węglowe czy sorbenty powinny być wytwarzane z lignin o wysokiej czystości. Wyodrębnienie w wyniku frakcjonowania ligniny o niższych średnich wagowo i liczbowo masach cząsteczkowych w porównaniu do ligniny handlowej spowodowało, że można było zbadać czy i jak zmieniają się właściwości mikrosfer w zależności od struktury ligniny. Zwiększa to możliwości aplikacyjne ligniny w produktach wysokiej wartości.
- 2) Wykazanie, że w kompozytach na bazie St i MMA z metakrylową pochodną ligniny wiązanie estrowe ulega hydrolizie podczas działania wodą i promieniowaniem UV. Należy tu zwrócić uwagę, że lignina jest wrażliwa na promieniowanie UV ze względu na liczne grupy chromoforowe i może być degradowana nawet do produktów rozpuszczalnych w wodzie. Podczas działania promieniowania UV na biokompozyt jakim jest drewno, to właśnie ten polimer ulega degradacji pierwszy, przed węglowodanami. Jest to nowy i ciekawy wątek w kontekście biokompozytów na bazie St i MMA, który potwierdza poczynione wcześniej obserwacje, np. dla kompozytu HDPE z drewnem.
- 3) Wykazanie, że fotopolimeryzacja jako metoda energooszczędna, szybka i nie wymagająca rozpuszczalników jest skuteczna w syntezie materiałów kompozytowych z ligniną. Ten ekologiczny wątek pracy powinien być znacznie bardziej wyeksponowany, w świetle tego, że praca posiada walory poznawcze ważne dla ochrony środowiska.
- 4) Osiągnięcie celu aplikacyjnego, tj. opracowanie procedury otrzymywania hybrydowych mikrosfer na bazie trietoksysywinilosilanie i diwinylobenzenie z ligniną, które mogą pełnić funkcję skutecznych sorbentów związków fenolowych.

Komentarze i pytania do pracy:

- 1) W ważnym i cennym zagadnieniu związanym z wpływem jednorodności struktury ligniny na właściwości mikrosfer wydaje się, że Doktorantka interpretuje jednorodność polimeru w odniesieniu do rozmiarów cząsteczki. Jednorodność struktury ligniny może dotyczyć również innych cech strukturalnych tego polimeru, tj. budowa tworzących go merów, (np. obecność grup funkcyjnych) czy też wiązań łączących te mery. W związku z tym, że frakcjonowanie daje możliwość uzyskania ligniny o niższych średnich wagowo i liczbowo masach cząsteczkowych oraz polidispersyjności, ale jednocześnie powoduje zmiany ilości grup funkcyjnych, ostateczny produkt jest zmieniony nie tylko w sferze wielkości cząsteczki, ale również budowy pojedynczych merów, co niekoniecznie zmierza do jednorodności. Stąd też, lepiej byłoby posługiwać się konsekwentnie pojęciem wielokrotnie wykorzystywanym przez Doktorantkę w pracy, tj. „lignina niskocząsteczkowa” nie „jednorodna” i „wpływ rozmiaru cząstek” nie „wpływ jednorodności”.
- 2) Zgodnie z treścią wniosku nr 3 Autorka postawiła sobie za cel ocenę wzrastającego udziału ligniny na odporność kompozytów na działanie wilgoci i promieniowania UV. Ostatecznie odniosła się do tego, który biokompozyt, na bazie styrenu (St) czy metakrylanu metylu (MMA), jest bardziej odporny, pozostawiając czytelnika w niewiedzy co do wpływu udziału ligniny. Oddać jednak trzeba Autorce, że aspekt ten wybrzmiewa w opisie artykułu D3, a po przeczytaniu artykułu nie ma już wątpliwości, że cel został faktycznie osiągnięty i wykazano wpływ ligniny na odporność biokompozytu.
- 3) Kolejne pytanie na podobny charakter. Jestem pełna uznania do osiągnięć Autorki w kwestii możliwości wykorzystania fotopolimeryzacji z syntezy biokompozytów z ligniną. Ten ważny wątek mógłby mocniej wybrzmieć w opisie publikacji D4 i we wniosku 4. Autorka skupia się w nich na właściwościach otrzymanych biokompozytów, potwierdzając, że metoda ta jest skuteczna, ale nie wyjaśnia, dlaczego jest lepsza od innych. Jest to jednak wyjaśnione przez Autorkę w treści artykułu.
- 4) W opisie publikacji D5 Autorka słusznie zauważa, że najwyższą wartość odzysku otrzymano dla materiału zawierającego 1g ligniny i tłumaczy to tym, że dodatek ligniny zmienia charakter powierzchni sorbentu na bardziej hydrofilowy, co zwiększa retencję polarnych fenoli. Czy wzrost efektywności odzysku był wyższy, gdy stosowano kolejne warianty, z większą zawartością ligniny?
- 5) W części literaturowej Autorka wykorzystuje pojęcie drewna miękkiego i twardego. Faktycznie w języku angielskim funkcjonują słowa „hardwood” jako „angiosperms” i „softwood” jako „coniferous”, które przez słowniki tłumaczone są jako drewno twarde i miękkie. W pełni Autorkę usprawiedliwiam, ponieważ nawet w literaturze polskojęzycznej, niezwiązanej z drzewnictwem, takie

określenia się pojawiają. W języku polskim angiosperms i coniferous odpowiadają odpowiednio drzewom liściastym i iglastym. Podział na drzewa iglaste i liściaste ma mniej wspólnego z ich twardością, a więcej z budową anatomiczną i chemiczną. Nomenklatura wykorzystująca określenie „twarde” i „miękkie” wydaje się być nieco myląca, gdyż do drzew miękkich, tj. niskiej gęstości zalicza się wiele drzew liściastych (hardwood) tj. topola, osika czy balsa, a do drzew twardych, tj. o dużej gęstości zalicza się drzewa iglaste (softwood), np. cis czy sosna.

4. Ocena całego dorobku naukowego

Godne uwagi są pozostałe działania naukowe Doktorantki. Pierwsza Jej aktywność naukowa miała miejsce już w 2016 roku. Rozpoczęła ona ciąg różnych dokonań świadczących o ogromnym zaangażowaniu i pracowitości Doktorantki. W ciągu 4 lat mgr Marta Goliszek uczestniczyła w:

- opracowaniu piętnastu publikacji w czasopismach z bazy *Journal Citation Report*, których łączny IF wynosi 36,691 a liczba punktów MNiSW 1075; w ponad połowie artykułów jest pierwszym autorem;
- opracowaniu dziesięciu monografii i recenzowanych materiałów konferencyjnych;
- dziesięciu konferencjach międzynarodowych, podczas których dziewięciokrotnie była prelegentem oraz siedmiu krajowych, podczas których sześciokrotnie była prelegentem;
- opracowaniu dwudziestu posterów, spośród których osiem prezentowanych było na konferencjach międzynarodowych a dwanaście na konferencjach krajowych;
- dziesięciu stażach i projektach naukowych, spośród których dziewięć były realizowane we współpracy międzynarodowej; na uznanie zasługuje tu wyróżniająca aktywność Doktorantki w działaniach akcji COST FP 1306, CA 17128 i CA 18220;
- szkoleniach poszerzających Jej kompetencje zarówno z zakresu chemii jak i organizacji badań naukowych w zespołach międzynarodowych.

Powyzsza aktywność Doktorantki, realizowana na wysokim poziomie merytorycznym, w zespołach międzynarodowych została zauważona i doceniona przez komitety naukowe konferencji, w których uczestniczyła oraz przez władze macierzystej Uczelni. Nagrodą, która jest potwierdzeniem aktywności Pani Marty Goliszek na arenie międzynarodowej jest wyróżnienie w Konkursie na Najbardziej Umiejętnego Doktoranta UMCS.

5. Podsumowanie

Przekazaną mi do oceny rozprawę doktorską oceniam bardzo pozytywnie. Pani Marta Goliszek sumiennie wywiązała się z podjętego zadania. Przedłożyła pracę o wysokich wartościach naukowych i wyraźnych znamionach oryginalności. Autorka wykazała bardzo dobre opanowanie wiedzy teoretycznej z zakresu chemii, w tym w szczególności chemii polimerów oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia prac naukowych. W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa odpowiada wymogom stawianym dysertacjom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dn. 14.03.2003 r. (Dz.U. z 2016. poz. 882 i 1311) oraz Rozporządzenie Ministra Szkolnictwa Wyższego z dn. 26.09.2016 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. poz. 1586) i stanowi podstawę merytoryczną do ubiegania się o stopień doktora nauk chemicznych. Stawiam więc wniosek o dopuszczenie mgr Marty Goliszek do publicznej obrony Jej rozprawy doktorskiej.

Biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny ocenianej pracy oraz znaczący dorobek naukowy Doktorantki jak również doświadczenie w realizacji projektów naukowych we współpracy międzynarodowej zwracam się do Wysokiej Rady z wnioskiem o jej wyróżnienie.

