

FUNKCJONALNE MATERIAŁY OTRZYMYWANE Z UDZIAŁEM LIGNINY – OD PROJEKTOWANIA DO ZASTOSOWANIA

FUNCTIONAL MATERIALS OBTAINED WITH THE USE OF LIGNIN – FROM DESIGN TO APPLICATION

Łukasz Kłapiszewski

*Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej,
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej,
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Lignina – najważniejsze informacje i zastosowanie
2. Materiały hybrydowe – projektowalne układy obecnych czasów

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. inż. Łukasz Kłapiszewski, prof. PP, absolwent Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (2010). W roku 2014 uzyskał stopień naukowy doktora nauk chemicznych w zakresie technologii chemicznej, a w 2019 stopień doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplina nauki chemiczne. Od 2020 roku jest profesorem Politechniki Poznańskiej. Laureat licznych wyróżnień, w tym m.in. Stypendium Naukowego Miasta Poznania (2014), Nagrody Miasta Poznania za wyróżniającą się pracę doktorską (2016), Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wybitnych młodych naukowców (2018), Nagrody Prezesa Rady

Ministrów (2020), Nagrody Polskiego Towarzystwa Chemiczne za wyróżniające osiągnięcia naukowe (2020) i wielu innych. Zainteresowania naukowe: biopolimery, ze szczególnym uwzględnieniem ligniny; projektowanie, charakterystyka i zastosowanie funkcjonalnych materiałów/biomateriałów/materiałów hybrydowych; kompozyty polimerowe; kompozyty cementowe; biokompozyty. Autor ponad 80 publikacji naukowych indeksowanych w JCR, 8 rozdziałów w książkach oraz 7 patentów. Kierownik lub wykonawca wielu projektów naukowo-badawczych finansowanych przez NCN, NCBiR oraz MNiSW.



<https://orcid.org/0000-0001-6055-2606>

ABSTRACT

Polymers of natural origin have been gaining increasing significance in sciences, as well as the industry. Owing to their renewable nature, unique properties and wide availability, they are components that can be used for numerous advanced applications. Lignin, a biopolymer, which is a waste product separated from the widely understood biomass, most usually generated in the pulp and paper industry, falls in line with this trend. In this context, the importance of cellulose, which is used in the production of paper and by-products is greater. Whereas lignin, in the vast majority, i.e. approx. 95-98%, constitutes an energy source generated as a result of its combustion. However, nowadays, due to the huge potential arising from the specific structure of lignin and its properties, attempts are being made at using this material in many different applications within the so-called high added value.

Lignin, as a commonly used polymer of unique chemical structure and properties, has recently become a source of many studies utilizing its potential in the preparation of functional materials and/or biomaterials, including hybrid ones. Such systems consist of appropriate inorganic and organic elements, which as a whole constitute a functional product with special properties, not exhibited by individual components. This provides unlimited possibilities in terms of engineering, shaping and practical application in newly developed systems. The huge interest in hybrid materials and/or biomaterials results from their potential applications, namely, in medicine, electronics, optics, electrochemistry, energy storage etc.

Therefore, it nowadays becomes justified and important to try and develop new, functional systems, which owing to their specific properties could result in interesting application-wise possibilities in everyday life. Therefore, the attempt to use lignin as a source of many attractive and prospective possibilities is not without significance.

Keywords: biopolymers, lignin, hybrid materials, green chemistry

Słowa kluczowe: biopolimery, lignina, materiały hybrydowe, zielona chemia

WPROWADZENIE

W ostatnich latach coraz większe znaczenie w nauce, a także przemyśle, mają polimery pochodzenia naturalnego, które ze względu na swój odnawialny charakter, unikalne właściwości oraz szeroką dostępność stanowią komponenty mogące być wykorzystane w wielu zaawansowanych aplikacjach. W ten nurt wpisuje się lignina, biopolimer stanowiący produkt odpadowy wyodrębniany z szeroko rozumianej biomasy, najczęściej generowany w przemyśle celulozowo-papierniczym. W tym kontekście zdecydowanie większe znaczenie ma celuloza, która wykorzystywana jest w produkcji papieru oraz produktów pochodnych. Z kolei lignina, w wyraźnej większości, tj. około 95-98% stanowi źródło energii, powstałe w wyniku jej spalania. Jednak, w dzisiejszych czasach, ze względu na ogromny potencjał wynikający ze specyficznej budowy strukturalnej ligniny oraz jej właściwości podejmuje się próby zastosowania tego materiału w ramach tzw. wysokiej wartości dodanej [1–3].

Lignina, jako szeroko rozpowszechniony biopolimer o unikalnej strukturze chemicznej i właściwościach, stała się w ostatnim czasie źródłem licznych badań wykorzystujących jej potencjał w preparatyce funkcjonalnych materiałów i/lub biomateriałów, w tym hybrydowych. Tego rodzaju układy składają się z odpowiednich komponentów nieorganicznych oraz organicznych, które jako całość stanowią funkcjonalny produkt o specjalnych właściwościach, którymi pojedyncze składniki nie charakteryzują się. To daje nieograniczone możliwości projektowania, charakteryzowania i praktycznego zastosowania nowo opracowanych układów. Ogromne zainteresowanie materiałami i/lub biomateriałami hybrydowymi wynika z ich możliwych, potencjalnych zastosowań m.in. w medycynie, elektronice, optyce, elektrochemii, magazynowaniu energii etc. [4–6].

Zasadnym i istotnym staje się więc w dzisiejszych czasach podejmowanie prób opracowania nowych, funkcjonalnych układów, które ze względu na swoje specyficzne właściwości mogłyby znaleźć ciekawe możliwości wykorzystania w życiu codziennym. Nie bez znaczenia jest w tym miejscu próba użycia ligniny, jako źródła wielu interesujących i przyszłościowych możliwości.

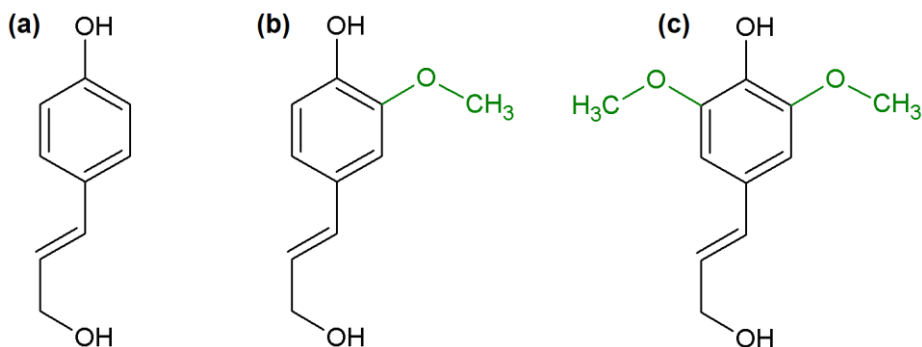
1. LIGNINA – NAJWAŻNIEJSZE INFORMACJE I ZASTOSOWANIE

Lignina jest drugim najbardziej rozpowszechnionym biopolimerem w przyrodzie. Obok celulozy i hemicelulozy stanowi główny składnik budulcowy biomasy drzewnej. W zależności od rodzaju rośliny udział ligniny jest zróżnicowany, ale najczęściej kształtuje się na poziomie około 20% [7].

Pierwsze wzmianki o ligninie pochodzą sprzed ponad 200 lat, kiedy to w 1819 roku szwajcarski botanik Augustin Pyramus de Candolle (1778-1841) wprowadził pojęcie *la lignine* (z języka francuskiego) i tym mianem określił nierozpuszczalną

frakcję drewna, powstałą po reakcji z rozpuszczalnikiem organicznym i łagodnym kwasem [8]. Jednak mimo usilnie prowadzonych badań od tego czasu po dzień dzisiejszy nie udało się zrozumieć w sposób jednoznaczny biosyntezy oraz biodegradacji ligniny przebiegającej w przyrodzie, a tym samym pośrednio poznać pełnej jej struktury chemicznej.

W wyniku przeprowadzonych dotąd badań naukowcy dowiedli, że w skład struktury ligniny wchodzi trzy podstawowe monomery (alkohole: *p*-kumarylowy, koniferylowy oraz synapinowy). Zostały one zaprezentowane na Rys. 1. Ich udział w materiale roślinnym uzależniony jest od gatunku drewna (drewno miękkie lub drewno twarde), pochodzenia rośliny, a pośrednio także od strefy klimatycznej, w której występuje. Wzajemne powiązanie poszczególnych monomerów odbywa się dzięki różnorodnym typom wiązań kowalencyjnych, do których w przypadku ligniny zalicza się wiązania eterowe oraz wiązania węgiel-węgiel. Wykazano, że najczęściej występującym rodzajem wiązania w ligninie (od 35 do 70%, w zależności od rodzaju drewna) jest wiązanie eterowe β -O-4 [9–11].

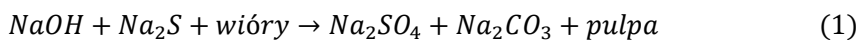


Rysunek 1. Monomery ligniny: a) alkohol *p*-kumarylowy, b) alkohol koniferylowy oraz c) alkohol synapinowy, na podstawie [9–11]

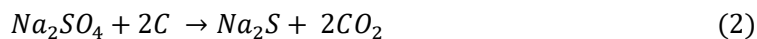
Figure 1. Lignin monomers: a) *p*-coumaryl alcohol, b) coniferyl alcohol and c) sinapyl alcohol, based on [9–11]

Najważniejszym rodzajem ligniny, który produkowany jest niemal w 85% światowej produkcji przemysłowej jest lignina kraft (z ang. *kraft lignin*) [8, 12, 13]. Podstawą metody kraft jest produkcja ligniny podczas roztwarzania drewna, w wyniku czego uzyskiwana jest celuloza (wykorzystywana głównie do produkcji papieru oraz materiałów pokrewnych) oraz ług czarny, który składa się głównie z ligniny, hemicelulozy, cukrów oraz kwasów, stanowiących komponenty drewna. Istota procesu kraft obejmuje początkowe działanie na drewno wodnym roztworem wodorotlenku sodu wraz z siarczkiem sodu, w temperaturze od 160 do 170°C, pod zwiększonym ciśnieniem. W pierwszym etapie procesu drewno, po oczyszczeniu

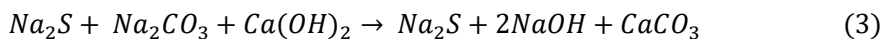
z zanieczyszczeń i rozdrobieniu, trafia do zbiornika, w którym zostaje usunięta lignina. Za pośrednictwem zastosowania ługu białego tj. wodnych roztworów NaOH i Na₂S, a także podwyższonej temperatury i ciśnienia, doprowadza się finalnie do rozerwania wiązań eterowych występujących w strukturze drewna. W bardzo uproszczony sposób przebieg procesu kraft można zapisać równaniem (1).



Po przeprowadzeniu wyżej opisanych czynności uzyskuje się włóknistą masę celulozową, która dodatkowo zawiera tzw. ług czarny. W kolejnym etapie następuje delignifikacja (wybielanie masy celulozowej) oraz regeneracja ługu czarnego. Sposób regeneracji ługu opiera się na procesie spalania, dzięki któremu dochodzi do redukcji siarczanu(VI) sodu do siarczku sodu, poprzez utlenianie organicznego węgla (reakcja 2).



W następstwie otrzymany zostaje tzw. ług zielony wskutek rozpuszczenia stopionych soli. W jego skład wchodzi wodne roztwory węglanu sodu i siarczku sodu. Związki te w kolejnej fazie poddane zostają reakcji z wodorotlenkiem wapnia przekształcając się w węglan wapnia i wodorotlenek sodu (reakcja 3). Otrzymane produkty po ogrzaniu mogą zostać ponownie wykorzystane w procesie (reakcje 4 i 5) [8, 12, 13].



W ostatnich kilkudziesięciu latach obserwuje się postępujący wzrost zainteresowania ligniną. Istotne staje się nie tylko jej wykorzystanie przemysłowe, ale coraz częściej powstają interdyscyplinarne prace naukowe w najlepszych czasopismach o obiegu międzynarodowym. Na początku XXI wieku, dla frazy *lignin*, ilość publikacji naukowych wynosiła niespełna 30 tys. odsłon (dane z bazy Scopus). Na dzień 24.11.2020 r. ilość ta osiągnęła niemal 205 tys. odsłon [14]. Świadczy to więc o ogromnym zainteresowaniu tym biopolimerem wskazując jednocześnie, że tematyka jest aktualna i rozwojowa.

Popularność, jaką lignina zyskuje w ostatnich latach, związana jest przede wszystkim z nowymi kierunkami jej zastosowania. Można ją wykorzystać w dwóch formach:

- nie uwzględniając wcześniejszej modyfikacji chemicznej ligniny, poprzez co biopolimer bezpośrednio wykorzystany jako komponent lub wbudowany w matrycę nadaje nowych/ulepszonych właściwości produktom docelowym;
- uwzględniając uprzednią modyfikację chemiczną biopolimeru, w wyniku czego można otrzymać szeroką grupę “projektowalnych” chemikaliów, a także nowej generacji funkcjonalne materiały/biomateriały/materiały hybrydowe oraz polimery o specjalnych właściwościach.

Wspomnianą modyfikację ligniny przeprowadzaną głównie w celu wytworzenia zaawansowanych układów, o unikalnych właściwościach, można sklasyfikować w trzech zasadniczych kategoriach [15]:

- fragmentacja lub depolimeryzacja ligniny, w celu użycia biopolimeru jako źródła węgla lub w celu rozszczepienia struktury biopolimeru na monomery aromatyczne;
- modyfikacja poprzez tworzenie nowych miejsc aktywnych chemicznie;
- chemiczna modyfikacja głównie grup hydroksylowych.

Kontrolowana modyfikacja struktury ligniny z wykorzystaniem różnorodnych związków nieorganicznych umożliwia przede wszystkim otrzymanie funkcjonalnych układów, w tym hybrydowych do specyficznych zastosowań [16–18]. Dodatkowo, w przeciwieństwie do ostatnich lat rozwinął się nowy nurt badawczy wykorzystujący ciecze jonowe w “chemii ligniny”. Tym sposobem, dzięki użyciu takich związków możliwe staje się efektywne wytworzenie zaawansowanych, unikalnych produktów, zgodnie z szeroko pojętymi zasadami *zielonej chemii* [19–22].

Wykorzystanie różnorodnych związków w charakterze modyfikatorów struktury ligniny otworzyło nową ścieżkę zastosowania modyfikowanych/aktywowanych form biopolimeru. Początkowo ligninę przeznaczano wyłącznie jako źródło energii. Fakt ten znany jest po dzień dzisiejszy i szeroko stosowany w przemyśle, co związane jest niestety z niską wartością dodaną produktu. Biopolimer oraz jego pochodne można wykorzystać także w innych konwencjonalnych zastosowaniach, m.in. jako: stabilizatory roztworów koloidalnych, techniczne środki powierzchniowo czynne, kleje, środki dyspergujące, detergenty przemysłowe, emulsje wiertnicze oraz dodatki do betonu [8, 16, 23, 24]. Jednak w ostatnim czasie poszukuje się coraz to nowszych rozwiązań i technologii pozwalających na zagospodarowanie omawianego produktu.

Wiele cennych właściwości fizykochemicznych oraz użytkowych, którymi charakteryzuje się lignina, a dodatkowo jej ciekawa i zróżnicowana struktura chemiczna powodują, że znajduje ona od niedawna (głównie od początku XXI wieku) liczne nowe, praktyczne zastosowania w wielu dziedzinach nauki i gałęziach przemysłu [1, 2, 8, 25]. Trendy związane z trwającymi aktualnie, zaawansowanymi badaniami nad ligniną wskazują, że rozwój badań nad tym biopolimerem będzie w niedalekiej przyszłości jeszcze bardziej zintensyfikowany, co przyczyni się z pewnością do wprowadzenia kolejnych, innowacyjnych rozwiązań w zakresie nowoczesnych nisko- i/lub bezodpadowych technologii. Na Rys. 2 zebrano najważniejsze kierunki zastosowań ligniny ze względu na częstość wykorzystania i wartość dodaną.



Rysunek 2. Zastosowanie ligniny ze względu na częstość wykorzystania i wartość dodaną, na podstawie [1, 2, 8, 23–25]

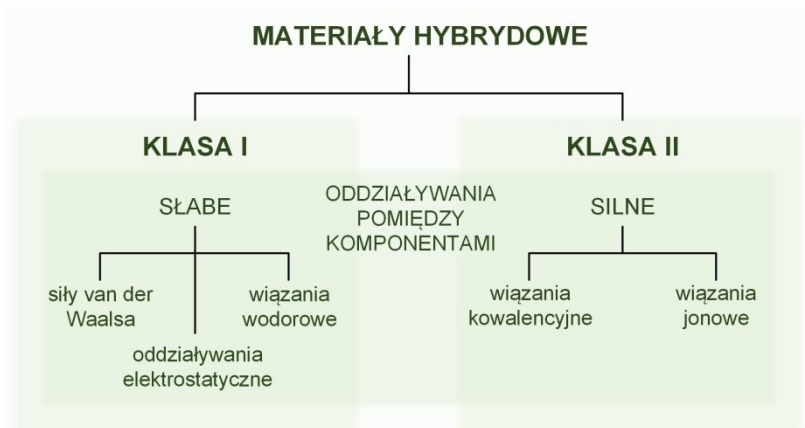
Figure 2. Lignin application in terms of the frequency of use and added value, based on [1, 2, 8, 23–25]

2. MATERIAŁY HYBRYDOWE – PROJEKTOWALNE UKŁADY OBECNYCH CZASÓW

W dzisiejszych czasach interdyscyplinarne podejście do zagadnień inżynierii materiałowej oraz technologii chemicznej umożliwia chemikowi odpowiednie zaprojektowanie, nawet najbardziej zaawansowanych układów, pod kątem preferowanego składu, wielkości, morfologii oraz szeroko rozumianej funkcjonalności.

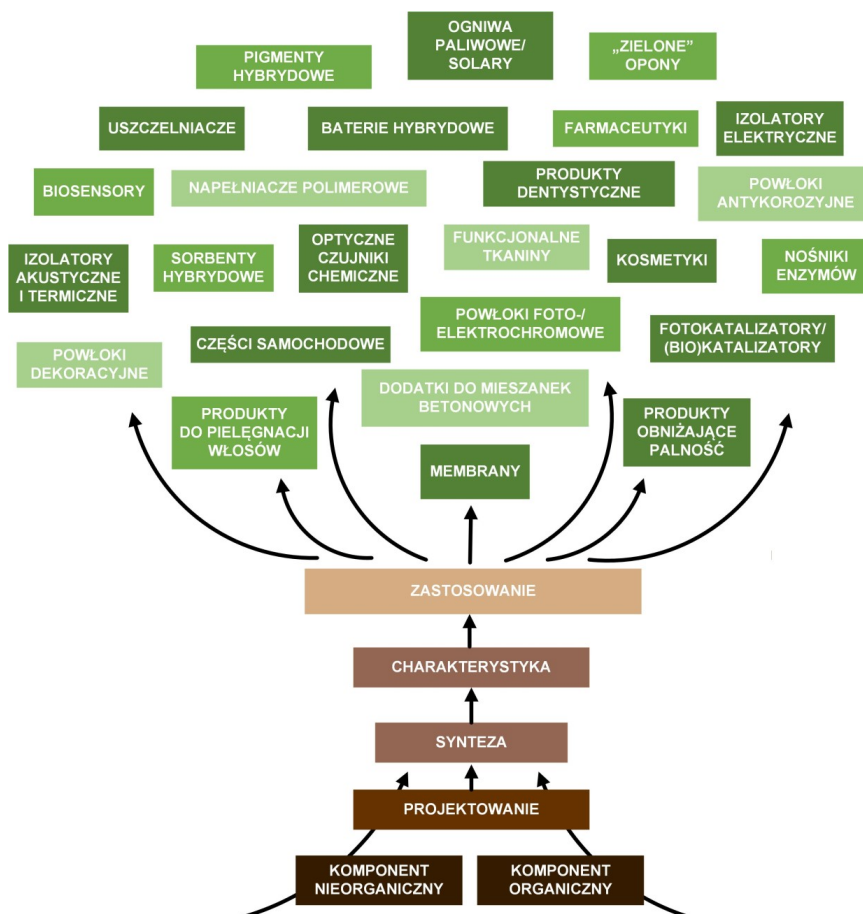
Takim układami z pewnością są materiały hybrydowe, stanowiące jedno z największych technologicznych odkryć ostatnich lat. Są one złożone z minimum dwóch różnych komponentów (najczęściej organicznego oraz nieorganicznego). Właściwości fizykochemiczne oraz strukturalno-morfologiczne prekursorów

wchodzących w skład danego układu mają nieodłączny wpływ na finalne cechy materiału hybrydowego, a co z tym powiązane na jego potencjalne kierunki zastosowania [4, 5, 26]. Omawiane materiały, ze względu na oddziaływania pomiędzy fazą nieorganiczną, a matrycą organiczną, można sklasyfikować w dwóch zasadniczych grupach, zaprezentowanych na Rys. 3.



Rysunek 3. Podział materiałów hybrydowych
Figure 3. Classification of hybrid materials

Materiały hybrydowe charakteryzują się dużą różnorodnością, głównie ze względu na swoiste, unikalne właściwości fizykochemiczne, dyspersyjne i mikrostrukturalne. Ich potencjał aplikacyjny jest coraz wyraźniej dostrzegany, co przedkłada się na to, że znaczna ilość układów hybrydowych znalazła zastosowanie komercyjne lub jest bliska temu. Wskaźnikiem zainteresowania są dodatkowo licznie prowadzone przez wielkie korporacje międzynarodowe, w tym również wyspecjalizowane przedsiębiorstwa branżowe, badania oraz wdrożenia [4, 5]. Głównym atutem wynikającym z rozwoju badań związanych z materiałami hybrydowymi jest wykorzystanie relatywnie tanich, prostych w syntezie komponentów nieorganicznych (tlenki metali, gliny, węglany, fosforany) oraz naturalnych lub syntetycznych polimerów. To sprawia, że głównym odbiorcą takich produktów są przede wszystkim: przemysł motoryzacyjny, polimerowy, konstrukcyjny, budownictwo oraz szeroko rozumiany przemysł chemiczny [4, 5, 8, 16]. Wybrane możliwości wykorzystania materiałów hybrydowych zostały dodatkowo zamieszczone na Rys. 4.



Rysunek 4. Wybrane możliwości zastosowania materiałów hybrydowych, na podstawie [4, 5, 8, 16]
 Figure 4. Selected hybrid material applications, based on [4, 5, 8, 16]

Coraz powszechniej, w ostatnim czasie, do otrzymania funkcjonalnych nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych wykorzystuje się ligninę. W celu poprawy wybranych właściwości fizykochemicznych oraz użytkowych badania ukierunkowuje się na „łączenie” ligniny z wybranymi tlenkami nieorganicznymi [17, 18, 27–59], a także współstrąconymi układami tlenkowymi (systemy dwu- i trójskładnikowe o zdefiniowanych funkcjach) [60–62]. Na Rys. 5 przedstawiono potencjalne możliwości zastosowania nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych z udziałem ligniny.

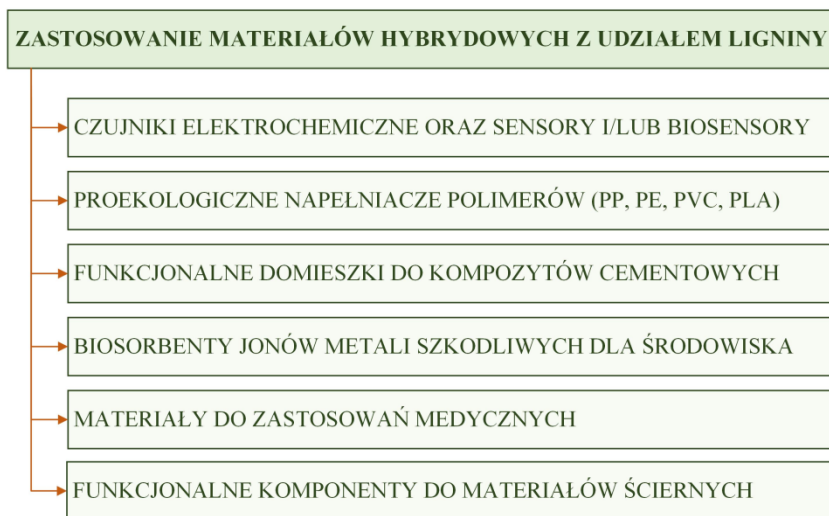
W literaturze odnaleźć można prace naukowe, w których materiały hybrydowe z udziałem ligniny znalazły zastosowanie w elektrochemii [18, 29, 30, 35, 43, 47, 59]. Szczególną rolę odgrywa w tych badaniach metodyka aktywacji ligniny z użyciem wybranych utleniaczy, dzięki czemu, biopolimer wykazuje zwiększoną

obecność ugrupowań chinonowych, umożliwiającą wykorzystanie takich układów w czujnikach elektrochemicznych [29, 35, 43] czy sensorach i/lub biosensorach [18]. Ważnym zastosowaniem jest ponadto użycie nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych z udziałem ligniny w roli proekologicznych wypełniaczy polimerów (polipropylenu (PP) [31, 37, 38, 51, 55], polietylenu (PE) [48, 50, 54, 56], poli(chlorku winylu) – PVC [33, 40] oraz polilaktydu (PLA) [36]). W ramach tychże badań zaprojektowane zostały różne rodzaje układów kompozytowych, które zostały szczegółowo scharakteryzowane pod kątem określenia ich właściwości termicznych, mechanicznych, przetwórczych, a także strukturalnych (m.in. ocena zdolności nukleujących). Istotnymi badaniami są także te, w których wykorzystano funkcjonalne nano- i mikromateriały hybrydowe w roli domieszek w kompozytach cementowych [52, 53, 57]. Nowo zaprojektowane układy charakteryzowały się poprawą właściwości plastycznych oraz wytrzymałościowych, ze szczególnym uwzględnieniem wytrzymałości na ściskanie, w stosunku do wyjściowych mieszanek pozbawionych domieszek. Innym ważnym zastosowaniem materiałów z udziałem ligniny jest ich wykorzystanie w roli biosorbentów z przeznaczeniem do usuwania jonów metali szkodliwych dla środowiska (m.in. Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} i innych) z odpadowych roztworów wodnych (modelowych i rzeczywistych) [17, 28, 42, 60–62]. Materiały hybrydowe krzemionka-lignina łączono ponadto z nanocząstkami Ag, co pozwoliło wykazać aktywność przeciwbakteryjną układów względem bakterii zarówno Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych [32]. Wyniki uzyskane na podstawie przeprowadzonych badań pozwalają wnioskować o możliwościach wykorzystania niniejszych produktów w roli potencjalnych materiałów do zastosowań medycznych.

W ostatnich latach z sukcesem rozwijana jest także tematyka związana z zastosowaniem wybranych materiałów hybrydowych w roli proekologicznych komponentów do materiałów ściernych [34, 39, 45, 58]. Spoiwa tego typu są przede wszystkim przyjazne środowisku poprzez ograniczenie bądź brak wydzielania szkodliwych związków, tj. fenolu oraz formaldehydu. Ze względu na reaktywność ligniny i jej pochodnych udowodniono, że te biopolimery oddziałują z żywicą fenolowo-formaldehydową, działając jako środek utwardzający (sieciujący).

Zapotrzebowanie na nowe, funkcjonalne materiały hybrydowe w ostatnich latach związane jest z jednej strony z ich “projektowalnością”, możliwościami wnikliwego scharakteryzowania na etapie badań podstawowych oraz relatywnie niskimi kosztami wytwarzania. Wszystkie te aspekty przyczyniają się do coraz bardziej zintensyfikowanego rozwoju badań ukierunkowanych na poszukiwaniu nowych układów i próbie ich praktycznego wykorzystania. Dodatkowo, interdyscyplinarne i wieloaspektowe podejście realizowane przez wielu naukowców w ramach opisanej tematyki badawczej pozwala wytworzyć unikalne materiały

hybrydowe o zdefiniowanych właściwościach, które niejednokrotnie stanowią istotny wkład naukowy w rozwój zaawansowanej chemii, technologii chemicznej i dziedzin pokrewnych.



Rysunek 5. Przykładowe możliwości zastosowania materiałów hybrydowych z udziałem ligniny
Figure 5. Sample applications for hybrid materials with lignin

UWAGI KOŃCOWE

W ostatnich latach nastąpił istotny wzrost zainteresowania materiałami pochodzenia naturalnego. Jednym z takich produktów jest lignina, której potencjał, głównie ze względu na obecność w strukturze różnorodnych grup funkcyjnych, jest bardzo znaczący. Aby dodatkowo potencjał ten zwiększyć istnieje możliwość modyfikacji struktury biopolimeru, co w znaczący sposób może przyczynić się na wzrostu potencjału jego wykorzystania. Głównie ukierunkowane jest to na projektowanie nowych, funkcjonalnych układów hybrydowych o ściśle kontrolowanych i specyficznych właściwościach. Układy takie odgrywają coraz większą rolę w życiu codziennym. W perspektywie najbliższych lat z całą pewnością będzie zauważalny dalszy, bardzo dynamicznie postępujący wzrost zainteresowania takimi układami, głównie opartymi na polimerach pochodzenia naturalnego, w tym ligninie i jej pochodnych.

PODZIĘKOWANIA

Niniejszy artykuł jest publikacją przeglądową, stanowiącą zwięzłe podsumowanie prowadzonych dotychczas prac badawczych, które zostały wyróżnione poprzez przyznanie Nagrody Polskiego Towarzystwa Chemicznego za wyróżniające osiągnięcia naukowe będące podstawą nadania stopnia doktora habilitowanego.

Autor pracy pragnie serdecznie podziękować swojemu mentorowi naukowemu – profesorowi Teofilowi Jesionowskiemu, z którego nieocenionej wiedzy i kompetencji zawsze może korzystać oraz czerpać wzorce! Serdeczne podziękowania Drogi Przyjacielu!

Niniejszy artykuł, stanowiący krótkie podsumowanie ważnego dla mnie etapu mojej pracy naukowej, dedykuję żonie Izabeli oraz Mamie Barbarze!

Praca naukowa została sfinansowana ze środków Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach przyznanej subwencji dla Politechniki Poznańskiej (subwencja dla młodej kadry) oraz w ramach projektu sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki nr 2019/35/B/ST8/02535.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] B. Ates, S. Koytepe, A. Ulu, C. Gurses, V.K. Thakur, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 9304.
- [2] M. Stanisz, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, *Chem. Eng. J.*, 2020, **397**, 125409.
- [3] M.N. Collins, M. Nechifor, F. Tanasă, M. Zănoagă, A. McLoughlin, M.A. Strózyk, M. Culebras, C.A. Teacă, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, **131**, 828.
- [4] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3559.
- [5] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 696.
- [6] K.E. Lee, N. Morad, T.T. Teng, B.T. Poh, *Chem. Eng. J.*, 2012, **203**, 370.
- [7] P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **18**, 1538.
- [8] V.K. Thakur, M.K. Thakur, M.R. Kessler, *Handbook of Composites from Renewable Materials, Volume 6, Polymeric Composites*, Wiley Scrivener Publishing, 2017.
- [9] W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher, *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2003, **54**, 519.
- [10] R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, *Plant Physiol.*, 2010, **153**, 895.
- [11] Q. Liu, L. Luo, L. Zheng, *Int. J. Mol. Sci.*, 2018, **19**, 335.
- [12] F.S. Chakar, A.J. Ragauskas, *Ind. Crop. Prod.*, 2004, **20**, 131.
- [13] O. Wallberg, M. Linde, A.M. Jönsson, *Desalination*, 2006, **199**, 413.
- [14] Strona internetowa: <https://www.scopus.com/> Data dostępu – 24.11.2020 r.
- [15] S. Laurichesse, L. Avérous, *Prog. Polym. Sci.*, 2014, **39**, 1266.
- [16] M. Poletto, *Lignin: Trends and Applications*. IntechOpen Limited, 2018.
- [17] Ł. Klapiszewski, P. Bartczak, M. Wysokowski, M. Jankowska, K. Kabat, T. Jesionowski, *Chem. Eng. J.*, 2015, **260**, 684.
- [18] A. Jędrzak, T. Rębiś, Ł. Klapiszewski, J. Zdarta, G. Milczarek, T. Jesionowski, *Sens. Actuat. B: Chem.*, 2018, **256**, 176.

- [19] A. Brandt, J. Gräsvik, J.P. Hallett, T. Welton, *Green Chem.*, 2013, **15**, 550.
- [20] G. Chatel, R.D. Rogers, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, **2**, 322.
- [21] T.J. Szalaty, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, *J. Mol. Liq.*, 2020, **301**, 112417.
- [22] T.J. Szalaty, Ł. Klapiszewski, M. Stanisiz, D. Moszyński, A. Skrzypczak, T. Jesionowski, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2018, **119**, 431.
- [23] W.G. Glasser, R.A. Northey, T.P. Schultz, *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*. ACS Symposium Series, 1999.
- [24] R.J.A. Gosselink, E. de Jong, B. Guran, A. Abächerli, *Ind. Crop. Prod.*, 2004, **20**, 121.
- [25] V.K. Thakur, M.K. Thakur, P. Raghavan, M.R. Kessler, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, **2**, 1072.
- [26] G. Kickelbick, *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications*, Wiley-VCH, 2007.
- [27] Ł. Klapiszewski, M. Nowacka, G. Milczarek, T. Jesionowski, *Carbohydr. Polym.*, 2013, **94**, 345.
- [28] F. Ciesielczyk, Ł. Klapiszewski, K. Szwarc-Rzepka, T. Jesionowski, *Adv. Powder Technol.*, 2014, **25**, 695.
- [29] T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, G. Milczarek, *J. Mater. Sci.*, 2014, **49**, 1376.
- [30] T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, G. Milczarek, *Mater. Chem. Phys.*, 2014, **147**, 1049.
- [31] K. Bula, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, *Polym. Compos.*, 2015, **36**, 913.
- [32] Ł. Klapiszewski, T. Rzemieniecki, M. Krawczyk, D. Malina, M. Norman, J. Zdarta, I. Majchrzak, A. Dobrowolska, K. Czaczyk, T. Jesionowski, *Colloid Surf. B*, 2015, **134**, 220.
- [33] Ł. Klapiszewski, F. Pawlak, J. Tomaszewska, T. Jesionowski, *Polymers*, 2015, **7**, 1767.
- [34] B. Strzemiecka, Ł. Klapiszewski, A. Voelkel, T. Jesionowski, *J. Adh. Sci. Technol.*, 2016, **30**, 1031.
- [35] E. Konował, A. Modrzejewska-Sikorska, M. Motylenko, Ł. Klapiszewski, M. Wysokowski, V.V. Bazhenov, D. Rafaja, H. Ehrlich, G. Milczarek, T. Jesionowski, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2016, **85**, 74.
- [36] A. Grząbka-Zasadzińska, Ł. Klapiszewski, K. Bula, T. Jesionowski, S. Borysiak, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, **126**, 263.
- [37] S. Borysiak, Ł. Klapiszewski, K. Bula, T. Jesionowski, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, **126**, 251.
- [38] Ł. Klapiszewski, K. Bula, M. Sobczak, T. Jesionowski, *Int. J. Polym. Sci.*, 2016, **2016**, 1627258.
- [39] B. Strzemiecka, Ł. Klapiszewski, A. Jamrozik, T.J. Szalaty, D. Matykiewicz, T. Sterzyński, A. Voelkel, T. Jesionowski, *Materials*, 2016, **9**, 517.
- [40] J. Tomaszewska, Ł. Klapiszewski, K. Skórczewska, T.J. Szalaty, T. Jesionowski, *Polimery*, 2017, **62**, 52.
- [41] J. Zdarta, Ł. Klapiszewski, A. Jędrzak, M. Nowicki, D. Moszyński, T. Jesionowski, *Catalysts*, 2017, **7**, 14.
- [42] Ł. Klapiszewski, K. Siwińska-Stefańska, D. Kołodyńska, *Chem. Eng. J.*, 2017, **314**, 169.
- [43] A. Modrzejewska-Sikorska, E. Konował, Ł. Klapiszewski, G. Nowaczyk, S. Jurga, T. Jesionowski, G. Milczarek, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2017, **103**, 403.
- [44] Ł. Klapiszewski, J. Zdarta, K. Antecka, K. Synoradzki, K. Siwińska-Stefańska, D. Moszyński, T. Jesionowski, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **422**, 94.
- [45] Ł. Klapiszewski, A. Jamrozik, B. Strzemiecka, I. Koltsov, B. Borek, D. Matykiewicz, A. Voelkel, T. Jesionowski, *Molecules*, 2017, **22**, 1920.
- [46] Ł. Klapiszewski, J. Zdarta, T. Jesionowski, *Colloid Surf. B*, 2018, **162**, 90.
- [47] T.J. Szalaty, Ł. Klapiszewski, B. Kurc, A. Skrzypczak, T. Jesionowski, *J. Mol. Liq.*, 2018, **261**, 456.

- [48] Ł. Kłapiszewski, K. Bula, A. Dobrowolska, K. Czaczyk, T. Jesionowski, *Polym. Testing*, 2019, **73**, 51.
- [49] Ł. Kłapiszewski, T.J. Szalaty, A. Kubiak, A. Skrzypczak, A. Dobrowolska, K. Czaczyk, T. Jesionowski, *J. Mol. Liq.*, 2019, **274**, 370.
- [50] K. Bula, Ł. Kłapiszewski, T. Jesionowski, *Polym. Testing*, 2019, **77**, 105911.
- [51] Ł. Kłapiszewski, A. Grząbka-Zasadzińska, S. Borysiak, T. Jesionowski, *Polym. Testing*, 2019, **79**, 106058.
- [52] I. Kłapiszewska, A. Śłosarczyk, Ł. Kłapiszewski, T. Jesionowski, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 2019, **55**, 1401.
- [53] Ł. Kłapiszewski, I. Kłapiszewska, A. Śłosarczyk, T. Jesionowski, *Molecules*, 2019, **24**, 3544.
- [54] K. Bula, G. Kubicki, T. Jesionowski, Ł. Kłapiszewski, *Materials*, 2020, **13**, 809.
- [55] A. Grząbka-Zasadzińska, Ł. Kłapiszewski, T. Jesionowski, S. Borysiak, *Molecules*, 2020, **25**, 864.
- [56] K. Bula, G. Kubicki, A. Kubiak, T. Jesionowski, Ł. Kłapiszewski, *Polymers*, 2020, **12**, 1156.
- [57] A. Śłosarczyk, I. Kłapiszewska, P. Jędrzejczak, Ł. Kłapiszewski, T. Jesionowski, *Polymers*, 2020, **12**, 1180.
- [58] A. Jamrozik, B. Strzemiccka, P. Jakubowska, I. Koltsov, Ł. Kłapiszewski, A. Voelkel, T. Jesionowski, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **161**, 531.
- [59] Ł. Kłapiszewski, T.J. Szalaty, M. Graś, D. Moszyński, T. Buchwald, G. Lota, T. Jesionowski, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **165**, 268.
- [60] F. Ciesielczyk, P. Bartzak, Ł. Kłapiszewski, T. Jesionowski, *J. Hazard. Mater.*, 2017, **328**, 150.
- [61] Ł. Kłapiszewski, K. Siwińska-Stefańska, D. Kołodyńska, *Chem. Eng. J.*, 2017, **330**, 518.
- [62] Ł. Kłapiszewski, J. Ziętek, F. Ciesielczyk, K. Siwińska-Stefańska, T. Jesionowski, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 2018, **54**, 793.

Praca wpłynęła do Redakcji 24 listopada 2020 r.

