POLITECHNIKA POZNAŃSKA

ROZPRAWA DOKTORSKA

Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizykochemiczne kompozytów polipropylenu z drewnem

mgr inż. Majka Odalanowska

Promotor: dr hab. inż. Sławomir Borysiak, prof. PP

Promotor pomocniczy: dr inż. Aleksandra Grząbka-Zasadzińska

Poznań 2023

Składam serdeczne podziękowanie mojemu Promotorowi Panu ***Prof. dr. hab. inż. Sławomirowi Borysiakowi*** *za przekazaną wiedzę, cierpliwość, wsparcie, zaufanie, zaangażowanie oraz możliwość realizacji pracy doktorskiej pod jego kierunkiem .*

Dziękuję mojemu Promotorowi Pomocniczemu
Pani ***Dr inż. Aleksandrze Grząbce-Zasadzińskiej***
za przekazywaną wiedzę oraz ogromne wsparcie
i nieustanną motywację.

Składam podziękowania wszystkim współautorom publikacji oraz
współpracownikom Zakładu Polimerów, a w szczególności:

Dr. hab. inż. Dominikowi Paukszcie
Dr. inż. Przemysławowi Bartczakowi
Prof. dr. hab. inż. Izabeli Ratajczak
za możliwość współpracy i rozwoju naukowego.

Niniejszą pracę pragnę zadedykować Moim Najbliższym –
Mężowi Mateuszowi, Córce Blance, wspaniałym Rodzicom oraz
całej rodzinie.

Dziękuję Wam Wszystkim, bez Waszego wsparcia i miłości
nie mogłabym zrealizować tego naukowego marzenia.

Spis treści

Spis skrótów i oznaczeń 7

1. Wykaz publikacji wybranych jako podstawa rozprawy doktorskiej....9

2. Streszczenie 12

3. Abstract....19

4. Wprowadzenie teoretyczne....26

4.1. Kompozyty polimerowe z napełniaczem lignocelulozowym 28

4.2. Charakterystyka napełniaczy lignocelulozowych 32

4.2.1. Budowa napełniaczy lignocelulozowych 32

4.2.2. Polimorfizm celulozy 34

4.2.3. Modyfikacje napełniaczy lignocelulozowych 36

4.2.3.1. Modyfikacje chemiczne 37

4.2.3.2. Modyfikacje fizyczne 39

4.2.4. Oczekiwania wobec nowych metod modyfikacji 40

4.3. Wpływ modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych na właściwości fizykochemiczne kompozytów WPC 41

4.3.1. Wpływ modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych na aktywność nukleacyjną w układach kompozytowych 42

4.3.2. Wpływ modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych na aktywność biologiczną i ochronę przed promieniowaniem UV kompozytów WPC 46

4.3.3. Wybrane metody modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych 48

4.3.3.1. Modyfikacja termiczna napełniaczy lignocelulozowych....48

4.3.3.2. Ciecze jonowe jako innowacyjne czynniki modyfikujące....51

4.3.3.3. Modyfikacja drewna za pomocą związków pochodzenia roślinnego....55

4.4. Podsumowanie studiów literaturowych 58

5. Hipoteza, cel i zakres pracy 59

Hipoteza badawcza....59

Cel pracy....59

Zakres pracy....60

6. Omówienie dorobku naukowego będącego podstawą dysertacji 63

6.1. Badania nad kompozytami polimerowymi z napełniaczem lignocelulozowym poddanym modyfikacji termicznej (I nurt badawczy) 63

6.1.1. Modyfikacja fizyczna napełniaczy lignocelulozowych 63

6.1.2. Struktura i właściwości kompozytów polimerowych zawierających drewno modyfikowane termicznie 65

6.1.3. Wpływ składu chemicznego napełniacza lignocelulozowego na aktywność nukleacyjną drewna.....68

6.2. Badania nad kompozytami zawierającymi drewno modyfikowane chemicznie z użyciem cieczy jonowych (II nurt badawczy).....71

6.2.1. Synteza i modyfikacja napełniaczy lignocelulozowych z użyciem cieczy jonowych zawierające podstawniki decylowe 72

6.2.2. Synteza i modyfikacja napełniaczy lignocelulozowych z użyciem cieczy jonowych zawierających karboksylowe grupy funkcyjne.....73

6.2.3. Struktura i właściwości kompozytów WPC zawierających drewno zmodyfikowane cieczami jonowymi.....76

6.3. Badania nad otrzymywaniem kompozytów WPC zawierających napełniacz modyfikowany innowacyjnymi preparatami propolisowo-silanowymi (III nurt badawczy) 81

6.3.1. Modyfikacja drewna ekstraktem propolisu oraz preparatami propolisowo-silanowymi.....81

6.3.2. Otrzymywanie i charakterystyka fizykochemiczna materiałów kompozytowych zawierających napełniacze zmodyfikowane ekstraktem propolisu oraz związkami propolisowo-silanowymi.....83

6.3.3. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych kompozytów WPC niepoddanych badaniom starzeniowym 85

6.3.4. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych kompozytów WPC poddanych badaniom starzeniowym 88

7. Podsumowanie i wnioski.....95

8. Bibliografia.....98

9. Aktywność naukowa 111

10. Kopie artykułów naukowych stanowiących podstawę dysertacji doktorskiej ...115

Publikacja P1 116

Publikacja P2 131

Publikacja P3 139

Publikacja P4 154

Publikacja P5 175

Publikacja P6 194

11. Oświadczenia współautorów.....195

Spis skrótów i oznaczeń

3xR – hierarchia gospodarki obiegu zamkniętego (z ang. *Reduce, Reuse, Recycling*)

^{13}C NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego izotopem węgla C^{13}

^{1}H NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego izotopem wodoru H^{1}

C12 – alkilowy podstawnik dodecylowy

C14 – alkilowy podstawnik tetradecylowy

CI – odmiana polimorficzna celulozy I

CII – odmiana polimorficzna celulozy II

CIII – odmiana polimorficzna celulozy III

CIV – odmiana polimorficzna celulozy IV

DMSO – sulfotlenek dimetylu

DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa (z ang. *differential scanning calorimetry)*

Eb – wydłużenie przy zerwaniu (z ang. *elongation at break*)

EEP – ekstrakt propolisu

FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (z ang. *Fourier transform infrared spectroscopy)*

GOZ - gospodarka obiegu zamkniętego

IF – impact factor

ILs – ciecze jonowe (z ang. *ionic liquids)*

kβ – zawartość odmiany polimorficznej β polipropylenu

ONZ – Organizacja Narodów Zjednoczonych

OTEOS – oktylotrietoksysilan

PE – polietylen

PLM – mikroskopia w świetle spolaryzowanym (z ang. *polarized light microscopy*)

PP – polipropylen

PVC – poli(chlorek winylu)

$t_{0,5}$ – czas połówkowy krystalizacji

Tc – temperatura krystalizacji

TCL – warstwa transkrystaliczna (z ang. *transcrystalline layer)*

TEOS – ortokrzemian tetraetylu

TS – naprężenie przy zerwaniu (z ang. *tensile strength*)

UV – promieniowanie ultrafioletowe

VTMOS – winylotrimetoksysilan

WPC – kompozyty polimerowe zawierające napełniacze lignocelulozowe (z ang. *wood polymer composites*)

Xc – stopień krystaliczności

XRD – dyfrakcja rentgenowska (z ang. *X-ray diffraction)*

YM – moduł Younga (z ang. *Young's modulus)*

1. Wykaz publikacji wybranych jako podstawa rozprawy doktorskiej

Na podstawie „Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 Nr 65 poz. 595)" przygotowano listę publikacji, która stanowi spójny tematycznie cykl artykułów naukowych dotyczący wytwarzania oraz charakterystyki fizykochemicznej kompozytów polipropylenu z napełniaczem lignocelulozowym. Cykl publikacji stanowiących podstawę do nadania stopnia naukowego doktora [P1-P6], przedstawiono w tabeli 1. Do pracy załączono także oświadczenia współautorów, które zawierają indywidualny wkład w proces powstawania i publikowania prac.

Tabela 1. Publikacje wchodzące w skład monotematycznego cyklu będącego podstawą rozprawy doktorskiej.

Symbol	Publikacja naukowa	IF(2023)	P_{MEiN}
P1	**Odalanowska M.**, Borysiak S., *Influence of wood thermal modification on the supermolecular structure of polypropylene composites*, Polymer Composites, 2021, 42 (4), 2087-2100 Mój udział w przygotowaniu tej publikacji obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, przeprowadzenie modyfikacji termicznej napełniacza lignocelulozowego, otrzymanie kompozytów typu WPC, przeprowadzenie badań nad ich charakterystyką fizykochemiczną, analizę i interpretację uzyskanych wyników oraz napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.	3,531	70
P2	**Odalanowska M**., Borysiak S., *Analysis of nucleation activity of wood fillers for green polymer composites*, Fibers and Textiles in Eastern Europe, 2018, 26, 66-72 Mój udział w przygotowaniu publikacji obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, przeprowadzenie eksperymentów związanych z określeniem wpływu zawartości celulozy na aktywność nukleacyjną napełniacza, analizę i interpretację	1,104	40

	uzyskanych rezultatów oraz napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.		
P3	Borysiak S., Grząbka-Zasadzińska A., **Odalanowska M.**, Skrzypczak A., Ratajczak I., *The effect of chemical modification of wood in ionic liquids on the supermolecular structure and mechanical properties of wood/polypropylene composites*, Cellulose, 2018, 25, 4639-4652 Mój udział w przygotowaniu publikacji obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, przeprowadzenie chemicznej modyfikacji drewna cieczą jonową oraz eksperymentów związanych z określeniem wpływu modyfikacji napełniacza na jego strukturę nadcząsteczkową oraz zdolność zarodkującą względem matrycy PP, jak również analizę i interpretację uzyskanych rezultatów, a także napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.	6,123	100
P4	**Odalanowska M.** Skrzypczak A. Borysiak S., *Innovative Ionic Liquids as Functional agent for Wood-Polymer Composites*, Cellulose, 2021, 28, 10589-10608 Mój udział w przygotowaniu tej publikacji obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, przeprowadzenie chemicznej modyfikacji drewna zaprojektowanymi cieczami jonowymi oraz eksperymentów związanych z określeniem wpływu modyfikacji napełniacza na jego strukturę nadcząsteczkową oraz zdolność zarodkującą względem matrycy PP, otrzymanie i charakterystykę kompozytów, jak również analizę i interpretację uzyskanych rezultatów, a także napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.	6,123	100
P5	**Odalanowska M.,** Woźniak M., Ratajczak I., Zielińska D., Cofta G., Borysiak S., *Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-based Polymer Composites*, Materials, 2021, 14, 464-1-464-18	3,748	140

	Mój udział w przygotowaniu tej publikacji obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, przeprowadzenie eksperymentów związanych z określeniem właściwości fizykochemicznych zmodyfikowanych napełniaczy poddanych również badaniom biologicznym, wytworzenie materiałów kompozytowych oraz przeprowadzenie ich szczegółowej charakterystyki. Moja praca polegała również na przeprowadzeniu analizy i interpretacji uzyskanych rezultatów, a także napisaniu oryginalnej wersji manuskryptu.		
P6	**Odalanowska M**., Cofta G., Woźniak M., Ratajczak I, Rydzkowski T., Borysiak S., *Bioactive propolis-silane system as antifungal agent in lignocellulosic-polymer composites***,** Materials, 2022, 15, 3435-1-3435-22 Mój udział w przygotowaniu tej publikacji obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, przeprowadzenie badań związanych z określeniem właściwości fizykochemicznych zmodyfikowanych napełniaczy, przeprowadzenie badań starzeniowych otrzymanych materiałów WPC oraz przeprowadzenie badań związanych z określeniem wpływu modyfikacji na właściwości kompozytów, w szczególności na ich odporność na działanie grzybów oraz promieniowanie UV. Mój udział polegał również na przeprowadzeniu analizy i interpretacji uzyskanych rezultatów, a także napisaniu oryginalnej wersji manuskryptu.	3,748	140
SUMA:		**24,377**	**590**

2. Streszczenie

Coraz większa świadomość ekologiczna społeczeństwa oraz nieustannie rosnące zapotrzebowanie na dobra konsumenckie, którym stawia się coraz większe wymagania, przyczyniły się do znacznego rozwoju badań nad materiałami kompozytowymi, zawierającymi komponenty pochodzenia naturalnego. Szczególnie dużą popularność w ostatnich latach zyskały tworzywa zawierające napełniacze lignocelulozowe. Szeroka dostępność surowca, biodegradowalność oraz wyjątkowe właściwości mechaniczne drewna spowodowały, że stały się one idealną alternatywą dla dotychczas wytwarzanych materiałów, opartych całkowicie na surowcach petrochemicznych. Należy również podkreślić, że wytwarzanie tworzyw z napełniaczami odnawialnymi wpisuje się w politykę Europejskiego Zielonego Ładu. Wymóg przyjaznych dla środowiska wyrobów jest dziś nie tylko konsekwencją licznych przepisów prawnych, lecz, także coraz częściej, konieczności opracowania technologii produkcji wyrobów najkorzystniejszych z ekologicznego punktu widzenia.

Jednakże, pomimo ogromnego potencjału aplikacyjnego kompozytów typu WPC (z ang. *wood polymer composites),* ich globalna produkcja ograniczona jest przez problemy pojawiające się podczas prowadzenia procesu ich wytwarzania. Największe wyzwanie stanowi konieczność poprawy adhezji komponentów, co jest związane ze słabymi odziaływaniami występującymi pomiędzy hydrofobową matrycą polimerową a polarną powierzchnią napełniacza. Obecnie w tym celu stosuje się modyfikacje oparte na reakcjach chemicznych zachodzących na hydroksylowych grupach drewna. Procesy te wymagają jednak zastosowania znacznych ilości odczynników modyfikujących oraz rozpuszczalników organicznych, a pomimo to ich efektywność jest niewystarczająca. Ponadto wprowadzenie dodatkowego procesu powoduje, że cena kompozytów WPC znacznie wzrasta, a ich aplikacja zostaje ograniczona. Kolejnym ważnym aspektem jest niewystarczająca odporność tych materiałów na działanie czynników atmosferycznych i drobnoustrojów. Dodatkowo przebiegające procesy fotodegradacji matryc polimerowych skutkują „uszkodzeniem" materiału kompozytowego, który staje się bardziej podatny na działanie mikroorganizmów i grzybów. W związku z powyższym podczas projektowania kompozytów WPC istotna jest konieczność uwzględnienia i ograniczenia również tych negatywnych czynników.

W przedstawionej dysertacji podjęto się badań nad otrzymaniem materiałów kompozytowych typu WPC o założonych właściwościach fizykochemicznych, obejmujących uzyskanie doskonałych cech wytrzymałościowych, jak również zwiększenie odporności na działanie grzybów i promieniowania UV. Głównym celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu modyfikacji napełniacza lignocelulozowego na strukturę nadcząsteczkową i właściwości użytkowe otrzymanych kompozytów polimerowych, a także poznanie zależności pomiędzy aktywnością nukleacyjną napełniacza sterowaną w wyniku przeprowadzonych reakcji modyfikacji napełniacza drzewnego a właściwościami fizykochemicznymi kompozytów WPC.

W pracy zaprezentowano nowe, efektywne i ekologiczne, fizyczne oraz chemiczne metody modyfikacji odnawialnych napełniaczy lignocelulozowych. Przeprowadzone badania realizowano w trzech nurtach badawczych obejmujących: 1) badania nad kompozytami polimerowymi z napełniaczem lignocelulozowym poddanym modyfikacji termicznej, 2) badania nad kompozytami zawierającymi drewno modyfikowane chemicznie z wykorzystaniem cieczy jonowych, 3) badania nad otrzymywaniem kompozytów WPC zawierających napełniacz modyfikowany innowacyjnymi preparatami propolisowo-silanowymi.

Uzyskane wyniki były przedmiotem cyklu sześciu monotematycznych publikacji naukowych, które stanowią podstawę niniejszej dysertacji.

Publikacja 1: *Influence of wood thermal modification on the supermolecular structure of polypropylene composites* (**Odalanowska M.**, Borysiak S., Polymer Composites, 2021, 42 (4), 2087-2100) związana była z pierwszym nurtem, w ramach którego otrzymano materiały kompozytowe zawierające napełniacz lignocelulozowy poddany modyfikacji fizycznej. Głównym wyzwaniem podczas prowadzonych badań było określenie wpływu modyfikacji termicznej drewna na strukturę nadcząsteczkową i morfologię kompozytów WPC. Wykazano, że warunki prowadzenia procesu obróbki termicznej drewna są ściśle związane z powstawaniem różnych odmian polimorficznych osnowy polimerowej. Modyfikacja wpłynęła również na aktywność nukleacyjną drewna, co potwierdziły wyznaczone parametry, takie jak stopień konwersji fazowej, czas połówkowy krystalizacji oraz temperatura krystalizacji. Przeprowadzone badania mikroskopowe pozwoliły na zaobserwowanie różnic w tworzeniu struktur

transkrystalicznych (TCL z ang. *transcrystalline layer*) odpowiedzialnych za adhezję międzyfazową. Badania mechaniczne otrzymanych materiałów kompozytowych wykazały, że uzyskanie odpowiednich właściwości wytrzymałościowych zależy od doboru odpowiednich warunków modyfikacji termicznej napełniacza drzewnego, które determinują strukturę nadcząsteczkową i aktywność zarodkowania. Uzyskane wyniki, dotychczas nieopublikowane w pracach innych podmiotów badawczych, stanowią nowość naukową, niezwykle istotną przy projektowaniu materiałów kompozytowych WPC o ściśle określonych parametrach fizykochemicznych.

Badania przeprowadzone w ramach **Publikacji 2**: *Analysis of nucleation activity of wood fillers for green polymer composites*, (**Odalanowska M**., Borysiak S., Fibers and Textiles in Eastern Europe, 2018, 26, 66-72) stanowiły uzupełnienie prac związanych z pierwszym nurtem badawczym. Surowe drewno sosnowe poddano kontrolowanej obróbce chemicznej w celu uzyskania różnych zawartości celulozy i hemicelulozy w drewnie. Działanie to pozwoliło na analizę wpływu zawartości tych komponentów na przebieg procesu nukleacji polipropylenu i pozwoliło na zweryfikowanie hipotezy, która wykształtowała się w trakcie analizowania wyników: zdolność nukleacyjna napełniaczy lignocelulozowych jest uzależniona od zawartości i struktury dwóch polisacharydów: celulozy i hemicelulozy, która jest zmieniana w wyniku prowadzonej modyfikacji termicznej. W pracy, za pomocą chromatografii gazowej, oznaczono zawartość cukrów prostych otrzymanych w wyniku metanolizy i hydrolizy kwasowej celulozy i hemicelulozy. Po raz pierwszy wykazano, że tworzenie struktur transkrystalicznych w matrycy PP, świadczące o poprawie adhezji międzyfazowej i dużej aktywności nukleacyjnej, jest możliwe jedynie dla kompozytów zawierających napełniacz o dużej zawartości celulozy. Wyniki te doskonale wyjaśniały obserwacje dotyczące wpływu zastosowanej modyfikacji termicznej drewna na zmiany w strukturze nadmolekularnej, co zostało opisane w Publikacji 1.

Drugi nurt badawczy związany był z otrzymaniem materiałów kompozytowych zawierających napełniacz poddany chemicznej modyfikacji z użyciem specjalnie zaprojektowanych i zsyntezowanych cieczy jonowych. Należy podkreślić, że w pracy tej po raz pierwszy przedstawiono możliwość zastosowania do modyfikacji drewna cieczy jonowych, zawierających grupy funkcyjne zdolne do tworzenia wiązań kowalencyjnych z grupami hydroksylowymi napełniacza. Ważnym aspektem, na który zwrócono

szczególną uwagę, było także znaczne ograniczenie zużycia podczas reakcji rozpuszczalnika organicznego. Wyniki przeprowadzonych badań były przedmiotem **Publikacji 3 i 4.**

W **Publikacji 3**: *The effect of chemical modification of wood in ionic liquids on the supermolecular structure and mechanical properties of wood/polypropylene composites,* (Borysiak S., Grząbka-Zasadzińska A., **Odalanowska M**., Skrzypczak A., Ratajczak I, Cellulose, 2018, 25, 4639-4652) przedstawiono koncepcję zastosowania jako modyfikatora napełniacza lignocelulozowego specjalnie zaprojektowanej cieczy jonowej: bis(trifluorometylosulfonylo)imidu didecylodimetyloamoniowego. Związek ten zawierał dwa długie podstawniki alkilowe, które wprowadzono w strukturę kationu w celu poprawy oddziaływań modyfikowanego drewna z matrycą polimerową. Bardzo ważnym aspektem było także określenie wpływu obróbki chemicznej napełniacza lignocelulozowego na strukturę nadmolekularną oraz właściwości kompozytów WPC.

Niezwykle istotne okazały się wyniki badań aktywności nukleacyjnej zmodyfikowanych napełniaczy. Stwierdzono, że przeprowadzona reakcja była odpowiedzialna za istotne zmiany w procesie zarodkowania drewna w osnowie polipropylenowej, co zostało potwierdzone przez szereg parametrów kinetycznych, takich jak: stopień konwersji fazowej, czas połówkowy krystalizacji, temperatura krystalizacji, jak również obserwacja tworzenia struktur transkrystalicznych. Obróbka drewna cieczą jonową wpłynęła również na krystalizację matrycy polimerowej w dwóch odmianach polimorficznych. W kompozytach z modyfikowanym napełniaczem lignocelulozowym stwierdzono obecność fazy β polipropylenu. Bardzo ważnym osiągnieciem przeprowadzonych badań było określenie zależności pomiędzy aktywnością nukleacyjną napełniacza drzewnego sterowaną w wyniku przeprowadzonej modyfikacji chemicznej a właściwościami mechanicznymi kompozytów.

Obiecujące wyniki badań pozwoliły na kontynuacje badań w ramach drugiego nurtu badawczego, związanego z wykorzystaniem w modyfikacji drewna cieczy jonowych. W **Publikacji 4**: *Innovative Ionic Liquids as Functional agent for Wood-Polymer Composites* (**Odalanowska M.** Skrzypczak A. Borysiak S., Cellulose, 2021, 28, 10589-10608) zsyntezowano cztery innowacyjne związki modyfikujące, które wykazywały zdolność do tworzenia wiązań kowalencyjnych z drewnem podczas obróbki

chemicznej. Zaprojektowano i zsyntezowano amoniowe i imidazoliowe ciecze jonowe zawierające reaktywne grupy karboksylowe oraz podstawniki alkilowe różniące się między sobą długością. W przedstawionej pracy wykazano istotny wpływ struktury modyfikatora na kształtowanie odmian polimorficznych matrycy polimerowej. Co więcej, modyfikacja chemiczna powodowała zmiany aktywności nukleacyjnej napełniaczy. Stwierdzono powstawanie struktury transkrystalicznej na granicy faz polimer-napełniacz, która wykazywała duże zróżnicowanie w zależności od budowy chemicznej zastosowanej cieczy jonowej. Uzyskane wyniki bardzo dobrze korelowały z wynikami badań mechanicznych. Przeprowadzone badania wykazały, że możliwe jest precyzyjne zaprojektowanie cieczy jonowej, zawierającej reaktywną grupę funkcyjną, zdolną do interakcji z grupami hydroksylowymi cząsteczek celulozy. Najkorzystniejsze rezultaty uzyskano w przypadku modyfikacji drewna imidazoliową cieczą jonową zawierającą krótszy podstawnik alkilowy. Należy również podkreślić, że dotychczas nie opisano możliwości funkcjonalizacji materiału lignocelulozowego innowacyjnymi cieczami jonowymi, bez konieczności stosowania rozpuszczalników organicznych.

W ramach ostatniego nurtu badawczego postanowiono zwrócić szczególną uwagę na aspekt związany z dużą wrażliwością materiałów kompozytowych typu WPC na działanie czynników zewnętrznych. Głównym założeniem tego nurtu badawczego było znalezienie skutecznego, ekologicznego, czynnika modyfikującego, zdolnego do poprawy zarówno odporności kompozytów na działanie promieniowania UV, jak i na działanie grzybów. Postanowiono w tym celu zastosować układy hybrydowe zawierające związki silanowe oraz ekstrakt propolisu.

W **Publikacji 5**: *Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-based Polymer Composites* (**Odalanowska M.,** Woźniak M., Ratajczak I., Zielińska D., Cofta G., Borysiak S., Materials, 2021, 14, 464-1-464-18) przedstawiono charakterystykę kompozytów drewno/polipropylen, w których odnawialny napełniacz został poddany działaniu ekstraktu z propolisu (EEP) oraz innowacyjnych preparatów propolisowo-silanowych. Szczególne zainteresowanie propolisem do impregnacji drewna wynikało z jego bardzo dobrych właściwości przeciwgrzybicznych. W modyfikacji zastosowano ekstrakt propolisu oraz dwa preparaty propolisowo-silanowe (EEP-TEOS/VTMOS) oraz (EEP-TEOS/OTEOS) zawierające ortokrzemian tetraetylu (TEOS), winylotrimetoksysilan (VTMOS) oraz oktylotrietoksysilan (OTEOS).

Głównym celem badań było określenie wpływu modyfikacji napełniacza drzewnego na strukturę nadmolekularną oraz właściwości użytkowe kompozytów, w szczególności odporność na działanie grzybów. Zgodnie z oczekiwaniami drewno poddane działaniu propolisu i preparatów propolisowo-silanowych wykazało odporność na pleśnie, w tym *Aspergillus niger, Chaetomium globosum i Trichoderma viride.* Traktowanie drewna preparatami propolisowo-silanowymi spowodowało również istotne zmiany zdolności nukleacyjnych drewna w osnowie polipropylenowej, co zostało potwierdzone odpowiednimi parametrami krystalizacji, w porównaniu z nienapełnioną matrycą polimerową. We wszystkich kompozytach zaobserwowano tworzenie się warstwy transkrystalicznej, przy czym największą wydajność odnotowano dla kompozytu z napełniaczem potraktowanym układem propolisowo-silanowym: EEP-TEOS/OTEOS. Modyfikacja drewna spowodowała także znaczną poprawę właściwości wytrzymałościowych otrzymanych kompozytów. Stwierdzono zależność pomiędzy strukturą nadmolekularną matrycy polimerowej, w szczególności w zakresie kształtowania odmian polimorficznych osnowy i właściwościami wytrzymałościowymi materiałów kompozytowych. Należy podkreślić, że dotychczas źródła literaturowe nie informowały o zastosowaniu modyfikatorów dwufunkcyjnych zapewniających jednoczesny efekt kompatybilności w układzie polimer-napełniacz oraz efektu ochronnego przed grzybami.

Badania przedstawione w **Publikacji 6**: *Bioactive propolis-silane system as antifungal agent in lignocellulosic-polymer composites***, (Odalanowska M**., Cofta G., Woźniak M., Ratajczak I, Rydzkowski T., Borysiak S. Materials, 2022, 15, 3435-1-3435-22) stanowiły kontynuację prac Publikacji 5. W badaniach zastosowano innowacyjny hybrydowy modyfikator propolisowo-silanowy, wyselekcjonowany z Publikacji 5, w celu jednoczesnego zwiększenia odporności na atak grzybów i promieniowanie UV, a także zapewnienia dobrej adhezji międzyfazowej komponentów. Próbki kompozytów poddano badaniom mykologicznym i wystawiono na działanie grzybów: *Coriolus versicolor, Coniophora puteana,* i *Chaetomium globosum.* Dodatkowo przeprowadzono badania biologiczne próbek poddanych wcześniej działaniu promieniowania UV, co pozwoliło na określenie wpływu obu destrukcyjnych czynników na niszczenie powierzchni materiałów kompozytowych. Otrzymane wyniki wykazały istotny wpływ modyfikacji napełniacza lignocelulozowego z użyciem propolisu na zwiększenie

odporności WPC na grzyby. Obróbka drewna za pomocą hybrydowego układu propolisowo-silanowego była odpowiedzialna za zahamowanie foto- i biodegradacji materiałów WPC, o czym świadczyło jedynie nieznaczne pogorszenie wybranych parametrów wytrzymałościowych. Wykazano, że zastosowany innowacyjny hybrydowy system modyfikujący może działać zarówno jako skuteczny i ekologiczny stabilizator UV, jak i środek przeciwgrzybiczy.

W niniejszej rozprawie doktorskiej wykazano, że możliwe jest otrzymanie materiałów kompozytowych typu WPC o założonych właściwościach użytkowych poprzez odpowiednie zaprojektowanie i przeprowadzenie procesu modyfikacji napełniacza. Co więcej, poprzez dobór odpowiedniego czynnika modyfikującego, możliwe jest sterowanie strukturą nadmolekularną oraz zdolnością nukleacyjną napełniaczy, co decyduje bezpośrednio o finalnych właściwościach kompozytów. Dowiedziono, że wysoka aktywność zarodkująca napełniaczy odnawialnych skutkuje uzyskaniem materiału kompozytowego o lepszych cechach wytrzymałościowych. Zaproponowane metody modyfikacji spowodowały więc poprawę oddziaływań międzyfazowych pomiędzy matrycą a napełniaczem. Ponadto wykazano, że niektóre czynniki modyfikujące (układy hybrydowe propolis-silany) mogą pełnić funkcję modyfikatorów dwufunkcyjnych, zapewniających zarówno poprawę adhezji, jak i zwiększenie odporności kompozytów na działanie czynników zewnętrznych, takich jak promieniowanie UV i grzyby. Bardzo ważnym osiągnięciem było również ograniczenie zużycia rozpuszczalników organicznych podczas procesów modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych. Zaprezentowane wyniki pozwalają na lepsze zrozumienie zjawisk zachodzących podczas modyfikacji złożonych napełniaczy pochodzenia naturalnego oraz stanowią solidny fundament dla dalszych, bardziej zaawansowanych prac w kierunku rozwoju i szerszej aplikacji materiałów typu WPC.

3. Abstract

The growing ecological awareness of society and the ever-increasing demand for consumer goods, which are subject to ever greater demands, have contributed to a significant development of research on composite materials containing components of natural origin. Plastics containing lignocellulosic fillers have become particularly popular in recent years. The wide availability of raw material, biodegradability and unique mechanical properties of wood have made them an ideal alternative to previously produced materials based entirely on petrochemical raw materials. It should also be emphasized that the production of plastics with renewable fillers is part of the European Green Deal. Today, the requirement of environmentally friendly products is not only a consequence of numerous legal regulations, but also of the need to develop a production technology for the most advantageous products from an ecological point of view.

However, despite the huge application potential of WPC (wood polymer composites), their global production is limited by the problems that arise during their manufacturing process. The greatest challenge is the need to improve the adhesion of the components, which is related to the weak interactions between the hydrophobic polymer matrix and the polar surface of the filler. Currently, modifications based on chemical reactions of wood hydroxyl groups are used for this purpose. However, these processes require the use of significant amounts of modifying reagents and, organic solvents, and despite this, their efficiency is insufficient. In addition, the introduction of the modification process during the production process causes the price of WPC to increase significantly and their application is limited. Another important aspect is the low resistance of these materials to weather conditions and microorganisms. In addition, the ongoing photodegradation processes of polymer matrices result in "damage" to the composite material, which becomes more susceptible to the action of microorganisms and fungi. Therefore, when designing WPC plastics, it is important to take these negative factors into account and limit them.

In the presented dissertation, research was undertaken on obtaining WPC composite materials with assumed physicochemical properties, including excellent strength characteristics, as well as increasing resistance to fungi and UV radiation. The main purpose of the research conducted was to determine the effect of the modification of the lignocellulosic filler on the supermolecular structure and functional properties of

the polymer composites, as well as to find out the relationship between the nucleating activity of the filler controlled as a result of the modification of the wood filler and the physicochemical properties of the WPC composites.

The paper presents new, effective, and ecological, physical, and chemical methods of modification of renewable lignocellulosic fillers. Research was carried out in three research directions, including: 1) research on polymer composites with thermally modified lignocellulosic filler, 2) research on composites containing chemically modified with the use of ionic liquids, and 3) research on the preparation of WPC composites containing a filler modified with innovative propolis-silane preparations.

The results obtained were the subject of a series of six monothematic scientific publications which are the basis of this dissertation.

The **Publication 1**: The influence of wood thermal modification on the supermolecular structure of polypropylene composites (**Odalanowska M**., Borysiak S., Polymer Composites, 2021, 42 (4), 2087-2100) was related to the first trend in which composite materials containing lignocellulosic filler subjected to physical modification were obtained. The main challenge during the research was to determine the effect of the thermal modification of wood on the supermolecular structure and morphology of WPC. The conditions of the wood thermal treatment process have been shown to be closely related to the formation of various polymorphic varieties of the polymer matrix. The modification also affected the nucleation activity of wood, which was confirmed by the determined parameters, such as the degree of phase conversion, crystallization half-time and crystallization temperature. The conducted microscopic studies allowed us to observe differences in the formation of transcrystalline structures (TCL, transcrystalline layer) responsible for interfacial adhesion. Mechanical tests of the obtained composite materials showed that the obtaining of the appropriate strength properties depends on the selection of the appropriate conditions for thermal modification of the wood filler, which determine the supermolecular structure and nucleation activity. The results obtained, unpublished so far, are a scientific novelty and are extremely important in the design of WPC composite materials with strictly defined physicochemical parameters.

The research carried out as part of **Publication 2:** Analysis of nucleation activity of wood fillers for green polymer composites, (**Odalanowska M**., Borysiak S., Fibers

and Textiles in Eastern Europe, 2018, 26, 66-72) supplemented the work related to the first research trend. Raw pine wood was subjected to a controlled chemical treatment to obtain different amounts of cellulose and hemicellulose in the wood. This activity allowed the analysis of the impact of the content of these components on the course of the polypropylene nucleation process and allowed for verification of the hypothesis that was developed during the analysis of The results: the nucleating capacity of lignocellulosic fillers depends on the content and structure of two polysaccharides: cellulose and hemicellulose, which is changed as a result of thermal modification. In the work, gas chromatography was used to determine the content of monosaccharides obtained as a result of methanolysis and acid hydrolysis of cellulose and hemicellulose. The formation of transcrystalline structures in the PP matrix was shown for the first time, which indicates the improvement in interfacial adhesion and high nucleating activity, is possible only for composites containing a filler with a high content of cellulose. These results perfectly explained the observations on the effect of the applied thermal modification of wood on changes in the supermolecular structure, which were described in Publication 1.

The second research trend was related to the preparation of composite materials containing a chemically modified filler with the use of specially designed and synthesized ionic liquids. It should be emphasized that the possibility of using ionic liquids containing functional groups capable of forming covalent bonds with hydroxyl groups of the filler was presented for the first time. An important aspect to which special attention was paid was also a significant reduction in the consumption of organic solvent during the reaction. The results of the tests were the subject of Publications 3 and 4.

The **Publication 3**: The effect of chemical modification of wood in ionic liquids on the supermolecular structure and mechanical properties of wood/polypropylene composites, (Borysiak S., Grząbka-Zasadzińska A., **Odalanowska M**., Skrzypczak A., Ratajczak I, Cellulose, 2018, 25, 4639-4652) presents the concept of using a specially designed ionic liquid as a modifier of the lignocellulosic filler: didecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. This compound contained two long alkyl substituents, which were introduced into the cation structure to improve the interactions of the modified wood with the polymer matrix. A very important aspect was also the determination of the effect of the chemical treatment of lignocellulosic filler on the supermolecular structure and properties of the composites.

The results of the nucleation activity of the modified fillers turned out to be extremely important. It was found that the reaction carried out was responsible for significant changes in the wood nucleation process in the polypropylene matrix, which was confirmed by a number of kinetic parameters, such as the degree of phase conversion, crystallization half time, crystallization temperature, as well as the observation of the formation of transcrystalline structures. Treatment of wood with an ionic liquid also affected the crystallization of the polymer matrix in two polymorphic forms. The presence of the β phase of polypropylene was found in the composites with the modified lignocellulosic filler. A very important achievement of the research conducted was the determination of the relationship between the nucleating activity of the wood filler controlled as a result of the chemical modification carried out and the mechanical properties of the composites.

Promising research results allowed for the continuation of research within the second research trend related to the use of ionic liquids in wood modification. In **Publication 4**: Innovative Ionic Liquids as Functional Agent for Wood-Polymer Composites (**Odalanowska M**. Skrzypczak A. Borysiak S., Cellulose, 2021, 28, 10589-10608), four innovative modifying compounds were synthesized that showed the ability to form covalent bonds with wood during chemical treatment. Ammonium and imidazolium ionic liquids containing reactive carboxyl groups and alkyl substituents of different lengths were designed and synthesized. In the presented work, a significant influence of the modifier structure on the formation of polymorphic varieties of the polymer matrix was demonstrated. Moreover, the chemical modification caused changes in the nucleating activity of the fillers. The formation of a transcrystalline structure at the polymer-filler interface was found, which was highly differentiated depending on the chemical structure of the ionic liquid used. The results obtained were very well with the results of mechanical tests. The research conducted showed that it is possible to precisely design an ionic liquid containing a reactive functional group capable of interacting with the hydroxyl groups of cellulose molecules. The most favorable results were obtained for modification of wood with an imidazolium ionic liquid containing a shorter alkyl substituent. It should also be emphasized that the possibility of functionalization of lignocellulosic material with innovative ionic liquids without the need for organic solvents has not been described so far.

As part of the latest research trend, it was decided to pay special attention to the aspect related to the high sensitivity of WPC composite materials to external factors. The main assumption of this research trend was to find an effective, ecological, modifying agent capable of improving both the resistance of composites to ultraviolet (UV) radiation and fungi. It was decided to use hybrid systems containing silane compounds and propolis extract.

The **Publication 5**: Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-based Polymer Composites (**Odalanowska M.,** Woźniak M., Ratajczak I., Zielińska D., Cofta G., Borysiak S., Materials, 2021, 14, 464-1-464-18) presents the characteristics of wood/polypropylene composites, in which the renewable filler was treated with propolis extract (EEP) and innovative propolis-silane preparations. A particular interest in propolis for wood impregnation resulted from its very good antifungal properties. Propolis extract and two propolis-silane preparations (EEP-TEOS/VTMOS) and (EEP-TEOS/OTEOS) containing tetraethyl orthosilicate (TEOS), vinyltrimethoxysilane (VTMOS), and octyltriethoxysilane (OTEOS) were used in the modification. The main objective of the research was to determine the effect of wood filler modification on the supermolecular structure and functional properties of composites, particularly their resistance to fungi. As expected, wood treated with propolis and propolis-silane formulations showed resistance to moulds, including Aspergillus niger, Chaetomium globosum, and Trichoderma viride. Treatment of wood with propolis-silane preparations also caused significant changes in the nucleating capacity of wood in the polypropylene matrix, which was confirmed by appropriate crystallization parameters, compared to the empty polymer matrix. In all composites, the formation of a transcrystalline layer was observed, with the highest efficiency recorded for the composite with the filler treated with the propolis-silane system: EEP-TEOS/OTEOS. The modification of wood also resulted in a significant improvement in the strength properties of the composites obtained. A relationship was found between the supermolecular structure of the polymer matrix, in particular in terms of shaping polymorphic varieties of the matrix, and the strength properties of composite materials. It should be emphasized that the literature sources so far have not reported on the use of bifunctional modifiers, ensuring the simultaneous effect of compatibility in the polymer-filler system and the protective effect against fungi.

The research presented in **Publication 6**: Bioactive propolis-silane system as antifungal agent in lignocellulosic-polymer composites, (**Odalanowska M**., Cofta G., Woźniak M., Ratajczak I, Rydzkowski T., Borysiak S. Materials, 2022, 15, 3435-1-3435-22) was a continuation of the work of Publication 5. An innovative hybrid propolis-silane modifier, selected from Publication 5, was used in the research to simultaneously increase resistance to fungal attack and UV radiation, as well as to ensure good interfacial adhesion of the components. The composite samples were subjected to mycological tests and exposed to the following fungi: Coriolus versicolor, Coniophora puteana, and Chaetomium globosum. In addition, biological tests were carried out on samples previously exposed to UV radiation, which allowed us to determine the impact of both destructive factors on the destruction of the surface of composite materials. The results obtained showed a significant effect of modifying the lignocellulosic filler with propolis on increasing the resistance of WPC to fungi. Wood treatment with a hybrid propolis-silane system was responsible for the inhibition of photodegradation and biodegradation of WPC materials, as evidenced by only a slight deterioration of selected strength parameters. It has been shown that the innovative hybrid modifying system used can act as both an effective and ecological UV stabilizer and an antifungal agent.

In this doctoral dissertation, it was shown that it is possible to obtain WPC composite materials with the assumed functional properties by appropriately designing and performing the process of modifying the filler. Furthermore, by selecting the appropriate modifying agent, it is possible to control the supermolecular structure and nucleating capacity of the fillers, directly determines the final properties of the composites. The high nucleating activity of renewable fillers has been shown to result in obtaining a composite material with better strength properties. The proposed methods of modification resulted in the improvement of interfacial interactions between the matrix and the filler. In addition, it was shown that some modifying agents (propolis-silane hybrid systems) can act as bifunctional modifiers, ensuring both an improvement of adhesion and increasing the resistance of the composites to external factors, such as UV radiation and fungi. A very important achievement was also the reduction of the consumption of organic solvents during the modification processes of lignocellulosic fillers. The presented results allow for a better understanding of the phenomena that occur during the modification of complex fillers of natural origin and constitute a solid

foundation for further and more advanced work toward the development and wider application of WPC materials.

4. Wprowadzenie teoretyczne

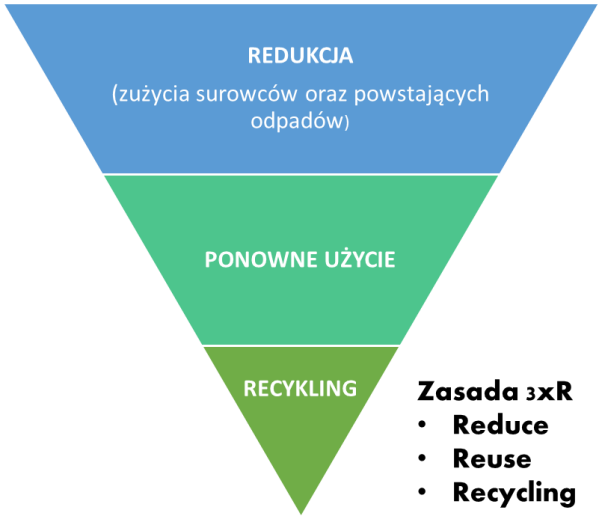
Gwałtowny rozwój gospodarczy, ciągle rosnące zapotrzebowanie na nowe materiały i produkty oraz przede wszystkim nieumiejętna polityka zarządzania odpadami mogą doprowadzić w przyszłości do całkowitego wyczerpania surowców naturalnych, a w konsekwencji doprowadzić do globalnej katastrofy ekologicznej. Już dzisiaj Ziemia zmaga się z nadmierną ilością dwutlenku węgla, który nieustannie przedostaje się do wyższych warstw atmosfery i wpływa znacząco na klimat. Szacuje się, że w znacznym stopniu przekroczono możliwości odnawialności naszej planety. Obecnie potrzebuje ona ok. 1,75 roku na zregenerowanie zasobów zużywanych przez ludzkość w ciągu 365 dni, co więcej współczynnik ten stale rośnie. Problemy te przyczyniły się do powstania wielu badań i rozważań nad kompleksowymi zmianami, które pozwoliłyby na zahamowanie procesu „niszczenia" Ziemi [1-2].

Jedną z nowych, ekologicznych koncepcji, mających na celu poprawę kondycji naszej planety, jest koncepcja gospodarki obiegu zamkniętego (GOZ), zwana inaczej gospodarką cyrkularną. Jej podstawowym założeniem jest przekształcenie dotychczas stosowanego cyklu linearnego materiałów w cykl zamknięty (rysunek 1). Wyeliminowany zostaje więc odpad, ponieważ zużyty produkt staje się surowcem w produkcji nowego materiału lub ulega on biodegradacji [2-5].

Rysunek 1. Gospodarka obiegu zamkniętego

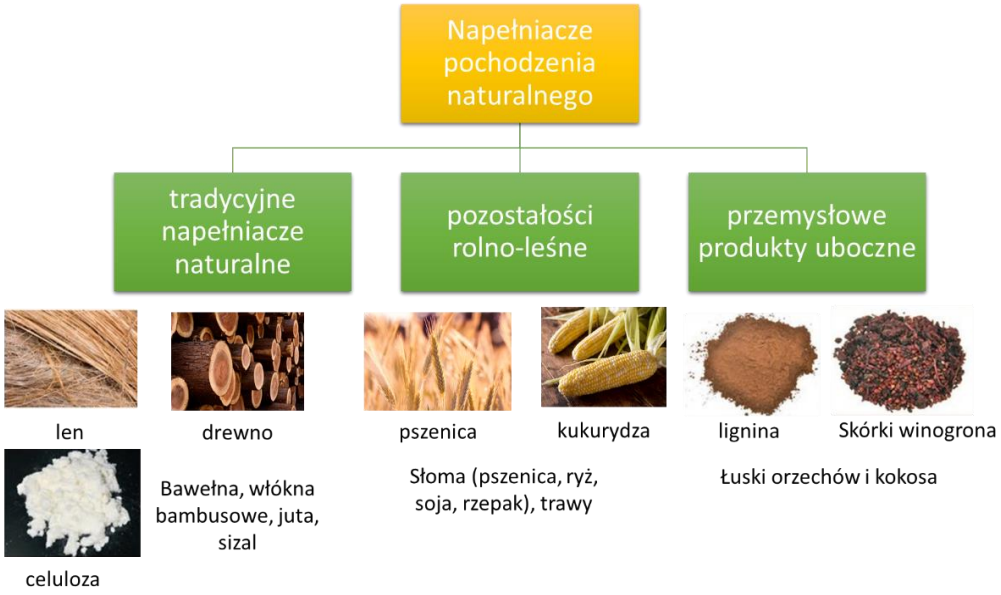
Idea gospodarki obiegu zamkniętego opiera się na kilku podstawowych zasadach. Najważniejszą z nich jest tzw. hierarchia 3xR (z ang. *reduce, reuse, recycling*), która

dotyczy sposobów zarządzania i postępowania zarówno z surowcami, jak i odpadami (rysunek 2). Model GOZ wzbudza coraz większe zainteresowanie. Realizowany jest przez wszystkie kraje wspólnoty ONZ (Organizacji Narodów Zjednoczonych), w tym przez kraje Unii Europejskiej [2-5].



Rysunek 2. Zasada 3xR GOZ

Globalny zasięg idei GOZ przyczynił się do rozpoczęcia poszukiwań nowych rozwiązań oraz technologii (szczególnie w przemyśle tworzyw sztucznych), które pozwoliłyby na zmniejszenie zużycia surowców ropopochodnych, ograniczenie emisji dwutlenku węgla do atmosfery oraz przede wszystkim zmniejszenie liczby powstających odpadów. Dużą popularność zyskały materiały kompozytowe, do produkcji których wykorzystuje się biodegradowalne matryce i/lub napełniacze pochodzenia naturalnego. Obejmują one m.in. napełniacze otrzymywane z masy lignocelulozowej, do których zalicza się drewno, trociny, włókna, czy pulpę celulozową (rysunek 3). Zastosowanie tych surowców jako fazy rozproszonej w matrycy polimerowej skutkuje uzyskaniem ekologicznego materiału o unikalnych właściwościach użytkowych [6-14].

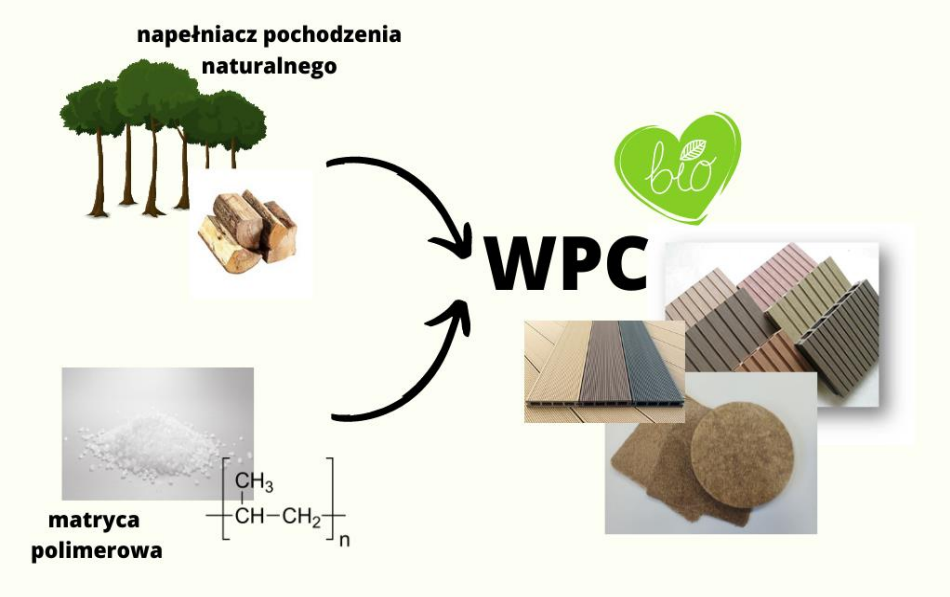


Rysunek 3. Podział napełniaczy pochodzenia naturalnego [6-14]

4.1. Kompozyty polimerowe z napełniaczem lignocelulozowym

Kompozyty typu WPC (z ang. *wood polymer composites*) są materiałami złożonymi z termoplastycznej matrycy polimerowej, np. polipropylenu, poli(chlorku winylu), polietylenu oraz z napełniaczy otrzymywanych z masy lignocelulozowej (rysunek 4). Zastosowanie napełniacza pochodzenia naturalnego pozwala na uzyskanie szeregu korzyści, a przede wszystkim częściowej biodegradowalności kompozytu, co sprawia, że materiały te doskonale wpisują się w ekologiczne trendy oraz w idee GOZ. Dodatkowo kompozyty WPC wzbudzają coraz większe zainteresowanie, ponieważ stanowią ciekawą alternatywę zarówno dla obecnie stosowanych, całkowicie syntetycznych tworzyw polimerowych, jak i dla materiałów pochodzących z przemysłu drzewnego [15-17].

Poszukiwanie alternatywy dla obecnie stosowanych materiałów sztucznych ma ogromne znaczenie. Do 2019 roku światowa produkcja tworzyw petrochemicznych wynosiła blisko 359 mln ton rocznie, zużywając średnio 10% światowych zasobów ropy naftowej. Zastosowanie choćby 30-50% napełniacza pochodzenia naturalnego w produkcji materiałów kompozytowych może spowodować znaczne ograniczenie zużycia surowców petrochemicznych i pośrednio przyczynić się do ochrony środowiska Ziemi [18].



Rysunek 4. Kompozyty WPC

Właściwości kompozytów WPC są efektem synergistycznego połączenia ich komponentów i nie są możliwe do osiągnięcia w przypadku odrębnego zastosowania poszczególnych składników. Zależą one w dużej mierze od zawartości oraz od rodzaju napełniacza lignocelulozowego w matrycy. Kompozyty o większym udziale napełniacza charakteryzują się wyższą sztywnością, odpornością na działanie promieniowania UV oraz lepszą termostabilnością. Matryca polimerowa odpowiedzialna jest natomiast za ograniczenie chłonności wody oraz ułatwia przetwórstwo materiału.

Kompozyty WPC posiadają bardzo dobre parametry mechaniczne, dobrą stabilność wymiarową oraz niski ciężar właściwy. Charakteryzują się wysoką odpornością na działanie czynników atmosferycznych oraz relatywnie niską ceną. Zastosowanie masy lignocelulozowej jako wzmocnienia powoduje także uzyskanie częściowej biodegradowalności materiału (rysunek 5) [15].

Rysunek 5. Wybrane właściwości kompozytów WPC [15]

Wspomniane właściwości oraz atrakcyjny wygląd kompozytów WPC sprawiają, że są one coraz częściej wykorzystywane w wielu aplikacjach. Układy takie znajdują zastosowanie przede wszystkim w branży budowlanej jako deski i inne profile. Ich główną zaletą, w porównaniu do materiałów z drewna litego, jest brak konieczności regularnej konserwacji oraz łatwość montażu. Deski WPC wykorzystuje się w budowie tarasów, schodów, płotów oraz wielu elementów dekoracyjnych, które przeznaczone są do użytku na zewnątrz, gdzie narażone są na działanie czynników atmosferycznych [19]. Kompozyty WPC stosowane są także na szeroką skalę w przemyśle motoryzacyjnym, ponieważ doskonale wpisują się w wytyczne Komisji Europejskiej, która ustanowiła, że samochody powstałe po 2015 r. powinny być w 95% wyprodukowane z materiałów, które nadają się do powtórnego przetworzenia. WPC stanowią również surowiec w przemyśle meblarskim oraz w produkcji tzw. dóbr konsumenckich (materiały reklamowe, ramki, instrumenty muzyczne, zabawki). Wybrane przykłady zastosowania WPC przedstawiono na rysunku 6 [6,19-20].

Rysunek 6. Przykłady zastosowań kompozytów WPC [19-20]

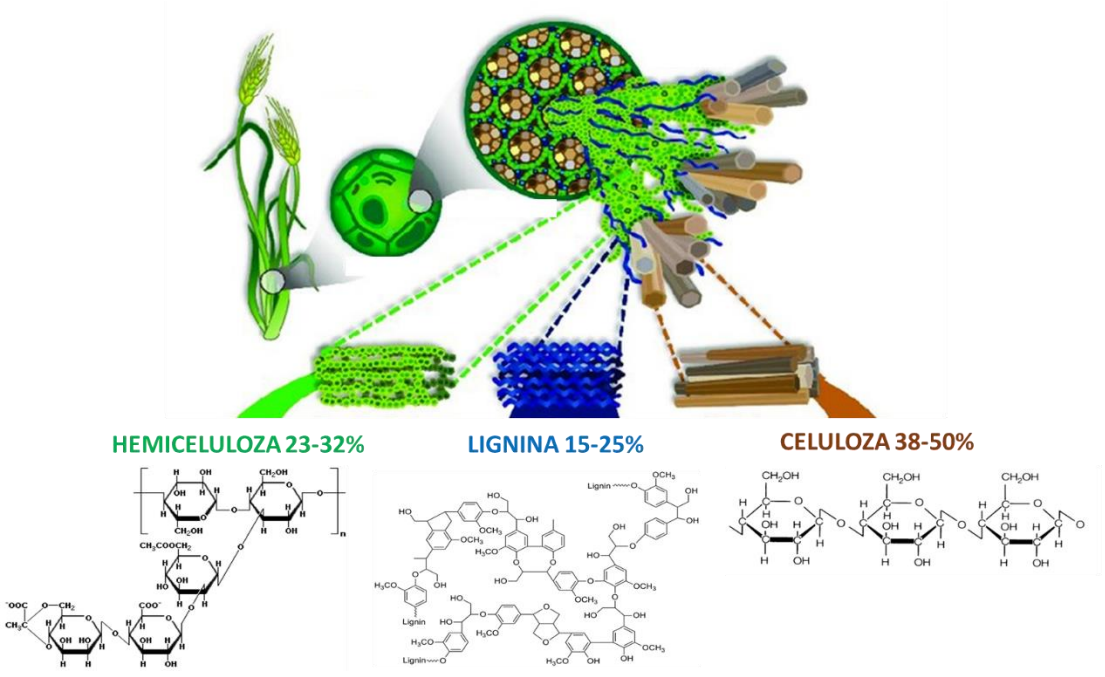
Kompozyty WPC są materiałami o ogromnym potencjale aplikacyjnym, jednakże ich zastosowanie na szerszą skalę ograniczają pewne istotne problemy. Najbardziej znaczące wady przedstawiono na rysunku 7. Dużym wyzwaniem pozostaje nadal zaprojektowanie procesu technologicznego otrzymywania WPC, który pozwoliłby na wyeliminowanie wszystkich, wyżej wymienionych wad [10,14,16,].

Rysunek 7. Największe wady kompozytów WPC [10,14,16]

4.2. Charakterystyka napełniaczy lignocelulozowych

4.2.1. Budowa napełniaczy lignocelulozowych

Napełniacze na bazie masy lignocelulozowej są obecnie jednymi z najczęściej stosowanych napełniaczy pochodzenia naturalnego. Ich popularność wynika z szerokiej dostępności surowca, ich wyjątkowych właściwości oraz biodegradowalności. Zbudowane są z trzech głównych komponentów: celulozy, hemicelulozy oraz ligniny (rysunek 8). Zawartość poszczególnych biopolimerów różni się jednak w zależności od pochodzenia i gatunku biomasy (tabela 2).



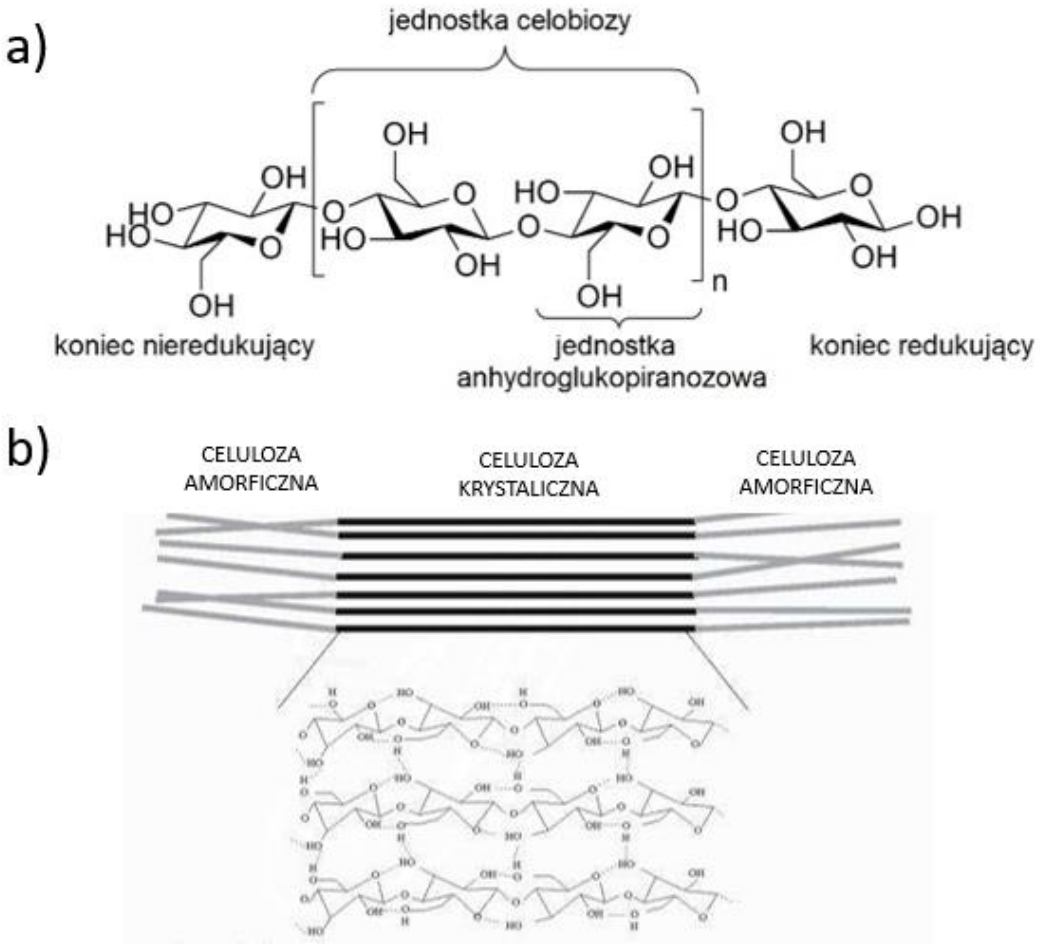
Rysunek 8. Schemat budowy napełniaczy lignocelulozowych [20]

Tabela 2. Zawartość celulozy, hemicelulozy oraz ligniny w wybranych gatunkach roślin [21-22].

Źródło masy lignocelulozowej	**Zawartość [%]**		
	Celuloza	Hemiceluloza	Lignina
Łodyga bambusa	43	22	27
Brzoza	40	18	24
Kolba kukurydzy	42	46	3
Łodyga kukurydzy	36	30	7
Łodyga bawełny	42	24	23
Eukaliptus	52	25	25
Trzcina	42	21	18
Trawa	47	36	12
Słoma kukurydziana	38	30	4
Słoma owsiana	35	28	4
Drewno sosnowe	38	26	12
Topola	46	17	27
Łuski ryżowe	36	12	26
Słoma ryżowa	38	30	15
Słoma pszenna	43	27	29

Głównym składnikiem masy lignocelulozowej jest celuloza. Jest ona najpowszechniej występującym naturalnym związkiem organicznym i stanowi co najmniej jedną trzecią materii roślinnej na świecie. Jest homopolimerem zbudowanym z długiego łańcucha powtarzających się jednostek D-anhydroglukopiranozowych, połączonych ze sobą wiązaniami β-1,4-glikozydowymi (rysunek 9a). W strukturze celulozy występują liczne wiązania wodorowe, powstałe wskutek elektrostatycznej interakcji grup hydroksylowych (-OH) z wolnymi parami elektronowymi atomów tlenu. Zarówno wewnątrz-, jak i międzycząsteczkowe oddziaływania mają istotny wpływ na strukturę nadcząsteczkową celulozy, a ich gęstość wiąże się z występowaniem we włóknach obszarów o bardzo wysokim lub niskim stopniu uporządkowania – są to tzw. obszary krystaliczne oraz obszary amorficzne (rysunek 9b). Zawartość fazy krystalicznej odniesiona do sumy części krystalicznej oraz amorficznej definiowana jest jako stopień

krystaliczności materiału. Włókna celulozowe o wysokim stopniu krystaliczności, ze względu na dużą zawartość wiązań wodorowych, cechują się wysoką sztywnością oraz stabilnością. Dodatkowo charakteryzują się wysoką wartością modułu Younga (nawet do 128 GPa), wysoką efektywnością tłumienia dźwięków, niską gęstością oraz stosunkowo reaktywną powierzchnią [23-24].



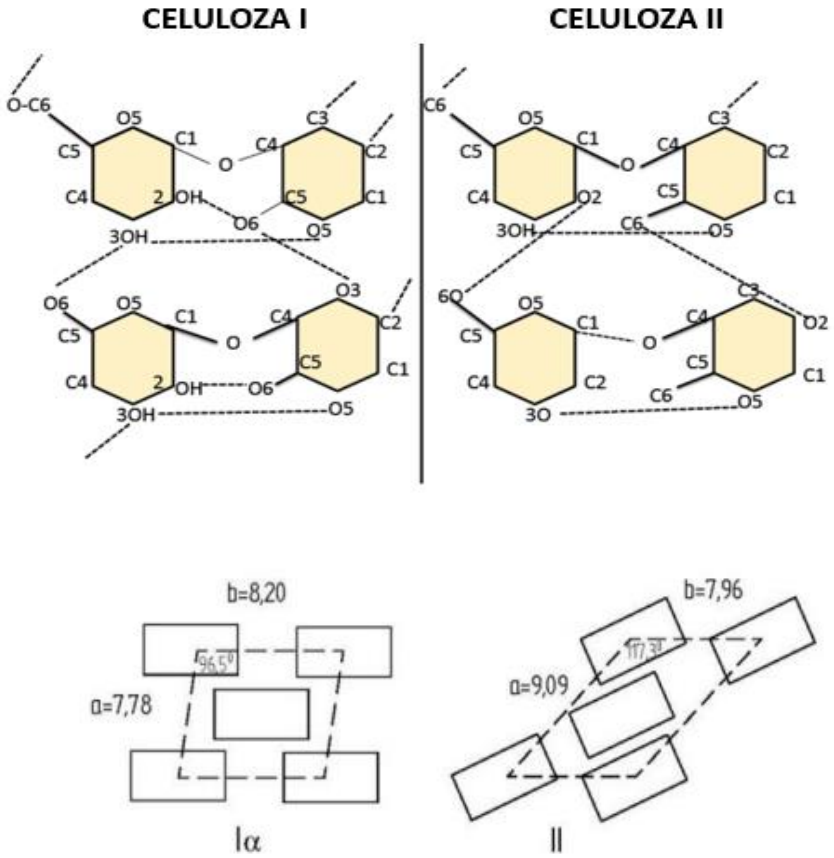
Rysunek 9. Budowa celulozy (a) oraz jej struktura nadcząsteczkowa (b) [24-25]

4.2.2. Polimorfizm celulozy

Celuloza występuje w czterech podstawowych formach polimorficznych: celuloza I – IV (CI – CIV). Dwie najczęściej występujące odmiany, CI i CII, zostały przedstawione na rysunku 10.

a)

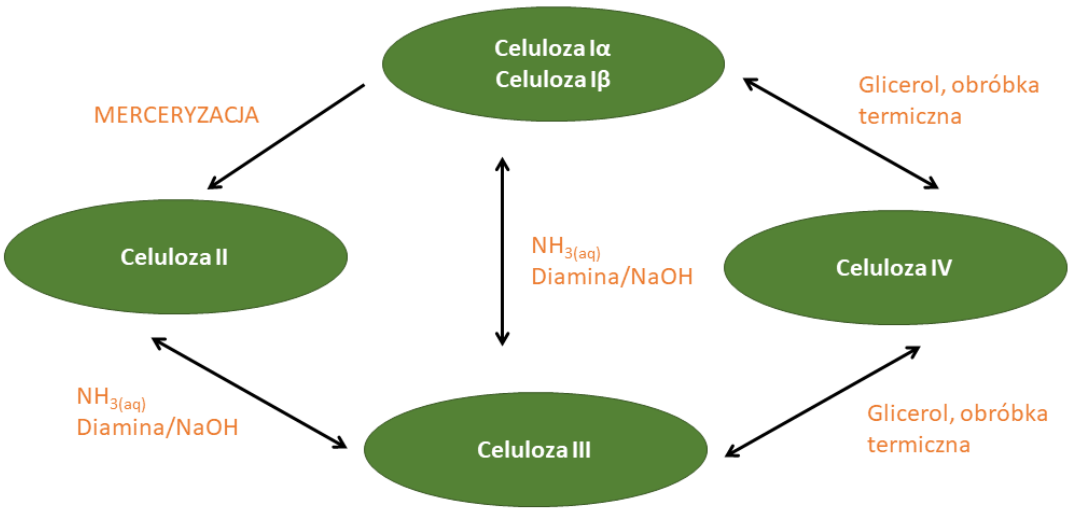
b)



Rysunek 10. Struktura odmian polimorficznych celulozy I i II (a) oraz schemat budowy komórki elementarnej celulozy I i II (b) [25-26]

Celuloza I jest formą krystaliczną, naturalnie występującą głównie w organizmach roślinnych. Występuje w dwóch różnych formach allomorficznych, jako celuloza Iα i celuloza Iβ. Te dwie postacie różnią się sposobem, w jaki „arkusze" celulozy związane wiązaniem wodorowym są połączone ze sobą w mikrofibryle. Celuloza Iα jest produkowana głównie przez bakterie i glony, natomiast celuloza Iβ przez rośliny wyższe i zwierzęta morskie [26].

Celuloza I, w odpowiednich warunkach, wywołanych m.in. modyfikacją, może ulegać przekształceniom do pozostałych postaci polifmorficznych (rysunek 11) [27-28]. Najbardziej znaną reakcją wpływającą na polimorfizm jest merceryzacja wodnym roztworem wodorotlenku sodu, w trakcie której następuje przekształcenie włókien celulozy I do celulozy II [26, 29-31].



Rysunek 11. Przemiany polimorficzne celulozy [26,29-31]

4.2.3. Modyfikacje napełniaczy lignocelulozowych

Zastosowanie włókien celulozowych jako wzmocnienia w materiałach kompozytowych wymaga pokonania pewnych trudności:

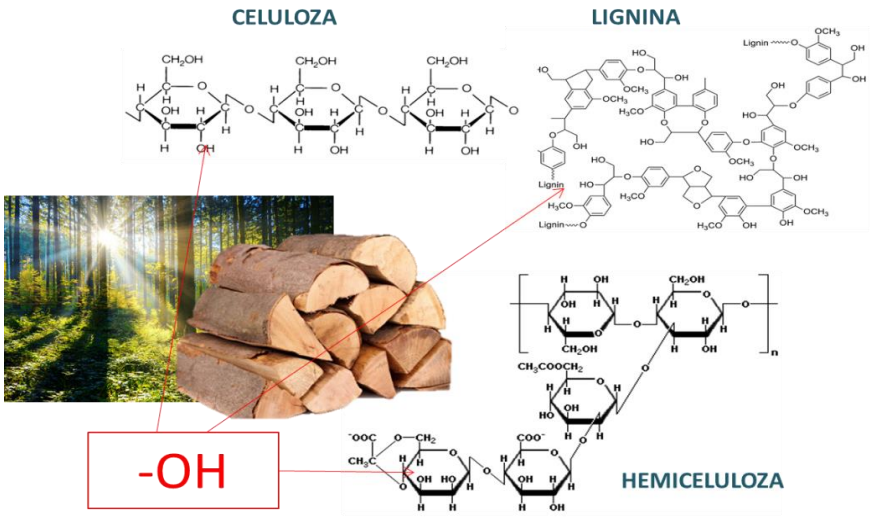
- włókna celulozowe, w przeciwieństwie do termoplastycznej matrycy mają silnie polarny charakter. Niekompatybilność materiałów skutkuje nieefektywną dyspersją wzmocnienia oraz słabymi oddziaływaniami między osnową a napełniaczem;
- celuloza posiada ograniczoną temperaturę przetwarzania, często niższą niż powszechnie stosowane matryce polimerowe (PP, PVC);
- kompozyty wzmocnione włóknem celulozowym mogą wykazywać wysoką higroskopijność i pęcznienie w czasie użytkowania, powodując pogorszenie właściwości mechanicznych kompozytów.

W związku z tym podczas projektowania procesu otrzymywania kompozytów WPC konieczne jest uwzględnienie procesu modyfikacji powierzchni napełniacza. Przeprowadzenie odpowiednich reakcji modyfikacji powinno uwzględniać możliwość wyeliminowania głównych wad materiałów lignocelulozowych, które są związane

z wrażliwością na wilgoć, niską stabilnością wymiarową i niską odpornością na degradację biologiczną wobec grzybów. Kluczowym aspektem jest też poprawa adhezji pomiędzy składnikami kompozytu [32].

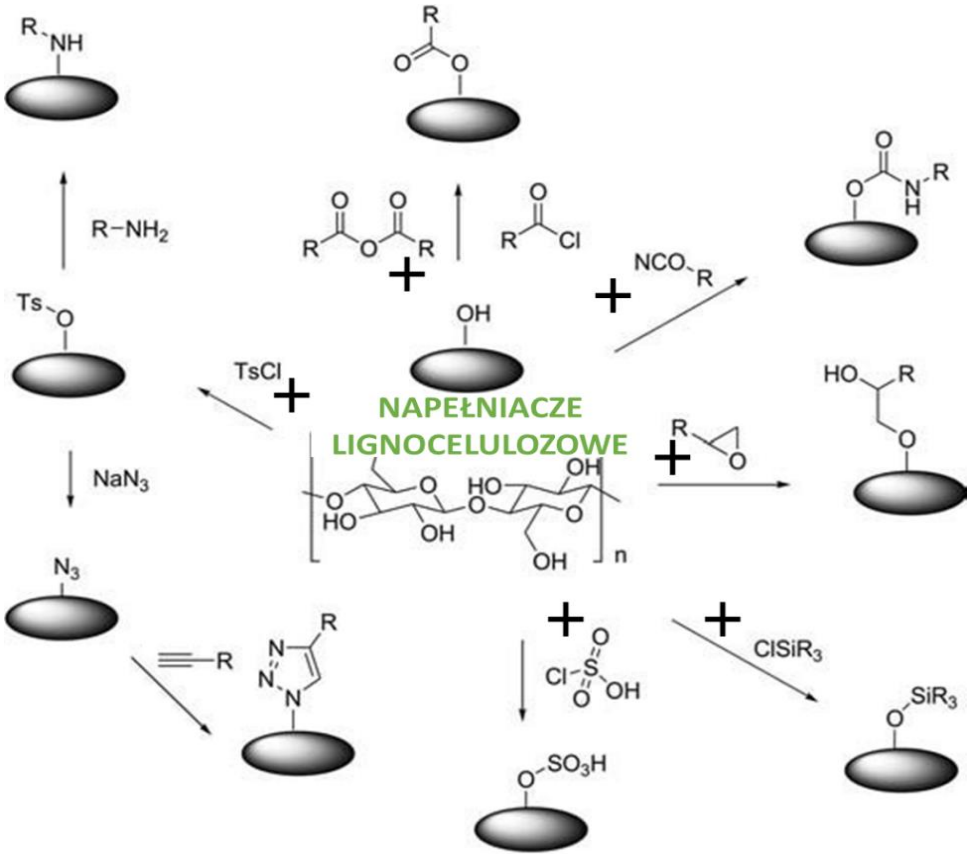
4.2.3.1. Modyfikacje chemiczne

Modyfikacja chemiczna napełniacza lignocelulozowego jest obecnie najpowszechniejszą metodą poprawy oddziaływań pomiędzy komponentami kompozytów typu WPC. Można zdefiniować ją jako reakcję reaktywnych grup obecnych w napełniaczu z odpowiednio dobranym odczynnikiem modyfikującym. Ma to na celu utworzenie silnych oddziaływań między nimi, np. w postaci wiązań kowalencyjnych. W przypadku napełniaczy lignocelulozowych są to grupy hydroksylowe, które najliczniej występują we wszystkich komponentach, tzn. w hemicelulozie, celulozie i ligninie (rysunek 12).



Rysunek 12. Aktywne grupy hydroksylowe w celulozie, ligninie i hemicelulozie

Znanych i opisanych jest szereg reakcji modyfikacji chemicznej składników lignocelulozowych. Najważniejsze z nich zebrano i przedstawiono na rysunku 13.



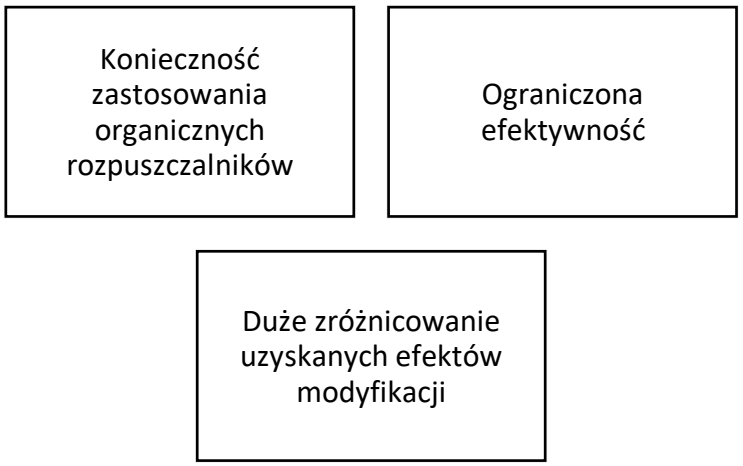
Rys. 13. Wybrane metody chemicznej modyfikacji celulozy [33]

Do reakcji tych należą:

- reakcje estryfikacji – m.in. bezwodnikami (maleinowym, propionowym, ftalowym, krotonowym i bursztynowym) [34-37],
- reakcje acetylowania bezwodnikiem octowym [38-40],
- reakcje za pomocą izocyjanianów [7,41-42],
- reakcje z użyciem silanów [43-46].

Ze względu na coraz większe wymagania stawiane nowym materiałom kompozytowym oraz istotne wady jakimi charakteryzują się powszechnie stosowane metody modyfikacji chemicznej (rysunek 14), obecnie poszukuje się nowych, bardziej ekologicznych oraz przede wszystkim bardziej efektywnych odczynników modyfikujących powierzchnię napełniacza. Ciekawą alternatywę stanowią w tej dziedzinie ciecze jonowe (ILs, z ang. *ionic liquids*) oraz związki pochodzenia

naturalnego, m.in. ekstrakty pochodzące z roślin. W związku z tym, że zastosowanie nowych modyfikacji chemicznych napełniaczy odnawialnych stanowi jedno z głównych zadań niniejszej rozprawy doktorskiej, aspekt ten zostanie szczegółowo omówiony w rozdziale 4.3.



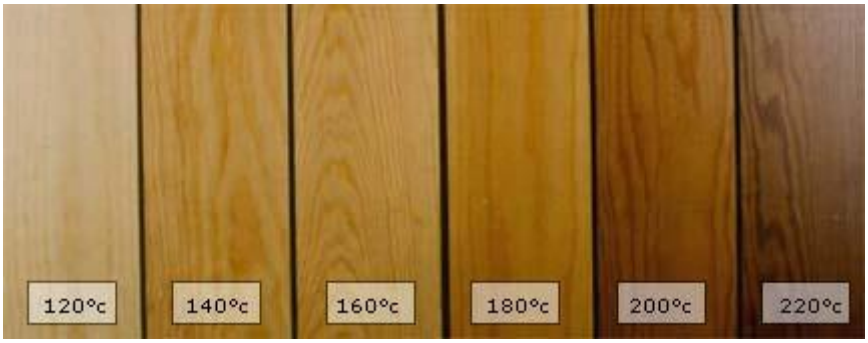
Rysunek 14. Wady obecnie stosowanych chemicznych modyfikacji napełniacza lignocelulozowego

4.2.3.2. Modyfikacje fizyczne

Modyfikacja fizyczna masy lignocelulozowej, szczególnie drewna, jest kolejną metodą poprawy oddziaływań w kompozytach typu WPC. Prowadzi się ją m.in. poprzez działanie promieniowania elektromagnetycznego, obróbkę plazmą, laserem oraz poprzez obróbkę termiczną. Modyfikacja termiczna jest najpopularniejszą, stosunkowo prostą i ekologiczną metodą modyfikacji, stosowaną od połowy XX wieku. Obecnie jest najbardziej zaawansowanym i najszerzej stosowanym w przemyśle procesem obróbki tego materiału. Znanych jest jej wiele odmian i technik, które zostały opatentowane i oznaczone nazwami handlowymi. Do najpopularniejszych procesów należą: ThermoWood (Finlandia), Plato (Holandia), Retification (Francja) i Oil Heat Treatment (Niemcy). Ich wspólną cechą jest obróbka w podwyższonych temperaturach przy niskiej zawartości tlenu, która minimalizowana jest na różne sposoby, z wykorzystaniem m.in. azotu lub pary wodnej [47].

Podczas modyfikacji termicznej drewno poddawane jest działaniu wysokiej temperatury (110 – 260 °C), która powoduje szereg reakcji składników drewna, np. reakcje utleniania, odwadniania i dekarboksylacji. W ich wyniku następuje rozkład hemicelulozy oraz obniżenie stopnia polimeryzacji celulozy i ligniny. Innym ważnym aspektem jest ubytek masy. Degradacja hemicelulozy ma istotny wpływ na właściwości wytrzymałościowe i stabilność wymiarową drewna poddanego obróbce cieplnej. Ponadto w wyniku modyfikacji termicznej zmniejsza się zawartość wody w drewnie, poprawiając w ten sposób jego hydrofobowość i zwiększając odporność biologiczną. Skala zmian zachodzących podczas obróbki cieplnej zależy od warunków prowadzenia procesu i jest tym większa, im wyższą stosuje się temperaturę [47-49].

Modyfikacja termiczna drewna wykorzystywana jest nie tylko w celu poprawy cech wytrzymałościowych i odporności biologicznej, ale także w celu osiągnięcia określonych walorów estetycznych materiału. Jest to związane z faktem, że podczas obróbki cieplnej znacznej zmianie ulga barwa materiału lignocelulozowego (rysunek 15) [50].



Rysunek 15. Zmiana barwy drewna poddanego modyfikacji termicznej [50]

4.2.4. Oczekiwania wobec nowych metod modyfikacji

Modyfikacja materiałów lignocelulozowych ma ogromny wpływ zarówno na strukturę i właściwości napełniaczy, jak i na właściwości otrzymywanego kompozytu. Zaprojektowanie i przeprowadzenie skutecznego i efektywnego procesu modyfikacji, wciąż stanowi dla technologów spore wyzwanie. Złożona budowa materiału lignocelulozowego, zależna od pochodzenia drewna powoduje, że jego efekty są często nieprzewidywalne, a wyniki niespójne.

Zastosowanie modyfikacji chemicznej wiąże się także ze znacznym podniesieniem ceny finalnego produktu. Podczas procesu zużywana jest dodatkowa energia, media oraz przede wszystkim znaczne ilości toksycznych rozpuszczalników organicznych. Podczas projektowania procesu modyfikacji materiałów lignocelulozowych należy zwrócić uwagę na poprawę tych kilku aspektów, w szczególności na aspekt ekologiczny. Odczynniki należy dobierać w taki sposób, aby nie obciążały środowiska naturalnego, jednocześnie pozwalając na uzyskanie założonych efektów modyfikacji. Co więcej, podążając za współczesnymi trendami, podczas projektowania procesu należy pamiętać, że obecnie celem modyfikacji powinno być wytworzenie zaawansowanych materiałów kompozytowych zapewniających jednocześnie uzyskanie dobrych właściwości wytrzymałościowych, jak i uzyskanie materiału o dużej odporności na drobnoustroje, promieniowanie słoneczne, czy również zwiększonej termostabilności.

4.3. Wpływ modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych na właściwości fizykochemiczne kompozytów WPC

Opisywane w literaturze procesy modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych prowadzone są przede wszystkim w celu uzyskania odpowiedniej adhezji w kompozytach WPC. Adhezja jest zjawiskiem występującym na powierzchni stykających się faz, wynikającym z oddziaływań fizycznych lub chemicznych pomiędzy komponentami. Jest ona niezwykle istotna i odgrywa kluczową rolę podczas otrzymywania materiałów o dobrych i założonych właściwościach wytrzymałościowych, jednakże nie zawsze występuje ona samoistnie na wymaganym poziomie. Obecnie najpowszechniej stosowanymi reakcjami modyfikacji napełniaczy w celu poprawy oddziaływań, w kompozytach WPC są reakcje estryfikacji [27,34,38-39,51]. Jednakże, ze względu na zużywanie znacznej ilości rozpuszczalników organicznych, problemy związane z uzyskaniem dużej efektywności prowadzonych reakcji oraz z niewystarczającą powtarzalnością, reakcje te są stopniowo zastępowane przez bardziej przyjazne środowisku procesy. W ostatnich latach powstało wiele prac, w których podjęto próby znalezienia nowego i skutecznego czynnika modyfikującego dla napełniaczy lignocelulozowych. Należy jednak podkreślić, że nowoczesne materiały kompozytowe powinny charakteryzować się wielofunkcyjnością i posiadać takie cechy jak: odporność

na działanie drobnoustrojów, odporność na promieniowanie UV, wysoka odporność termiczna, korzystne właściwości użytkowe i cechy wytrzymałościowe. W konsekwencji poszukiwanie nowych metod modyfikacji składników lignocelulozowych powinno uwzględniać wszystkie powyżej wymienione aspekty, łącznie z czynnikiem ekologicznym.

Projektowanie technologii otrzymywania kompozytów WPC uwzględniających założone właściwości funkcjonalne wymaga kompleksowego rozważenia wielu fundamentalnych zagadnień, takich jak:

- znajomość i przewidywanie wpływu procesu modyfikacji na kształtowanie struktury nadmolekularnej kompozytu;
- umiejętność dobierania i przeprowadzania procesu modyfikacji w kierunku uzyskania optymalnych właściwości użytkowych i odporności biologicznej materiału;
- znajomość zależności pomiędzy strukturą materiału a właściwościami końcowymi wyrobu.

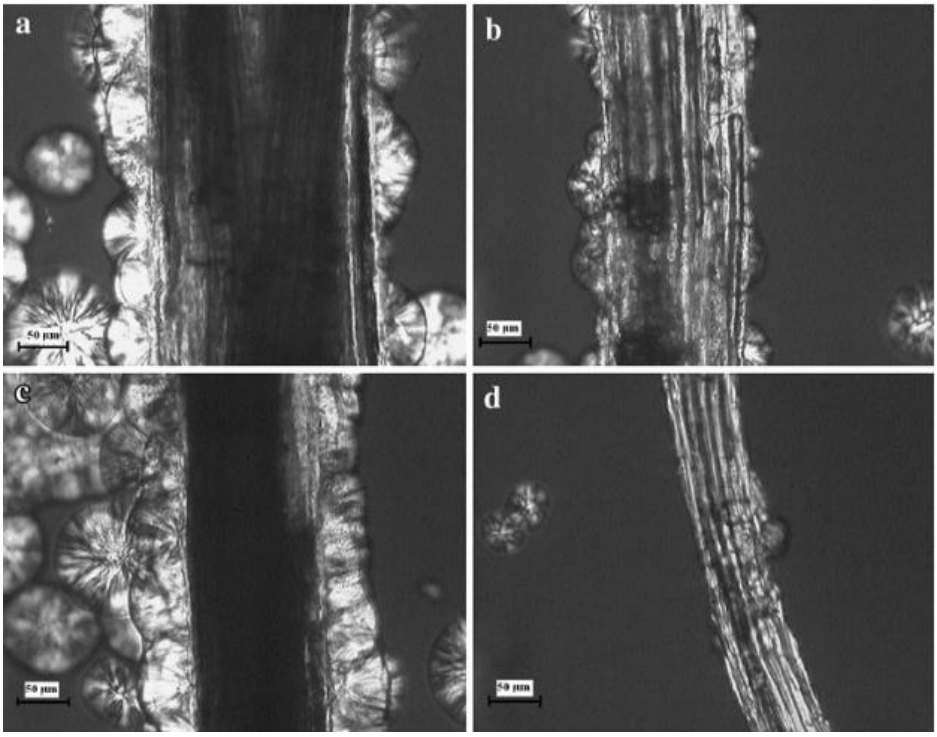
Zagadnienia te będą przedmiotem szczegółowej analizy literaturowej w kolejnych rozdziałach.

4.3.1. Wpływ modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych na aktywność nukleacyjną w układach kompozytowych

Powszechnie wiadomo, że niektóre napełniacze lignocelulozowe wprowadzone do semikrystalicznej matrycy polimerowej powodują zmiany jej morfologii oraz struktury nadcząsteczkowej. Obecność napełniacza może wywoływać zarodkowanie heterogeniczne i znacząco wpływać na przebieg krystalizacji polimerów. Szczególnie ciekawy jest przypadek, w którym obserwuje się wzrost kryształów w kierunku prostopadłym do powierzchni napełniacza. Zjawisko to prowadzi do powstania tzw. warstw transkrystalicznych (TCL – z ang. *transcrystalline layer*) (rysunek 16) [52-53]. Dokładny mechanizm procesu transkrystalizacji nie został w pełni poznany, jednakże na przestrzeni lat powstawały prace, w których zajmowano się opisem zjawiska powstawania TCL. Przedstawiono w nich kilka teorii związanych m.in. ze wzrostem epitaksjalnym opartym na dopasowaniu sieci krystalograficznej,

zwilżalnością i energią powierzchniową komponentów, krystalizacją indukowaną naprężeniami przez przepływ stopionego tworzywa, czy topografią powierzchni napełniacza [52,54].

Projektowanie procesu modyfikacji napełniacza lignocelulozowego, mającego na celu poprawę adhezji w WPC, wymaga uwzględnienia zmian strukturalnych, które mogą wpływać na jego zdolności nukleacyjne względem matrycy. Zagadnienie to jest kluczowe, ponieważ zastosowanie napełniacza o wysokiej aktywności zarodkowania powoduje uzyskanie większych oddziaływań pomiędzy napełniaczem a osnową polimerową, co w konsekwencji determinuje poprawę właściwości wytrzymałościowych układów kompozytowych. Zwiększenie zdolności nukleacyjnych powierzchni napełniacza wpływa również na skrócenie czasów cyklu przetwarzania kompozytów polimerowych, a w konsekwencji prowadzi do zwiększenia ekonomiczności procesu. Tematyka związana z aktywnością nukleacyjną jest jednak niezwykle złożona i bardzo często pomijana.



Rysunek 16. Krystalizacja polipropylenu w obecności: a) drewna surowego, b) drewna merceryzowanego, c) celulozy, d) merceryzowanej celulozy [55]

Według niektórych doniesień literaturowych podczas modyfikacji napełniacza następuje zmniejszenie jego zdolności do nukleacji matrycy polimerowej. Przeprowadzone przez Lenes *et al.* badania mikroskopowe procesu krystalizacji kompozytów zawierających surowy materiał lignocelulozowy oraz poddany obróbce chemicznej wykazały, że wszystkie niemodyfikowane materiały celulozowe wyraźnie indukowały powstawanie warstwy transkrystalicznej, podczas gdy materiały celulozowe poddane modyfikacji chemicznej nie wykazywały takich zdolności [56]. Borysiak *et al.* przedstawił badania dotyczące wpływu alkalizacji, estryfikacji i promieniowania γ drewna na jego zdolność do generowania TCL. Wykazał, że występowanie transkrystalizacji w kompozytach drewno-polipropylen jest silnie uzależnione od rodzaju, warunków prowadzenia modyfikacji chemicznej materiałów lignocelulozowych oraz od rodzaju czynnika modyfikującego. Jednakże, w porównaniu z drewnem modyfikowanym chemicznie, struktura transkrystaliczna PP najefektywniej tworzyła się w obecności drewna niemodyfikowanego [27].

Sporo kontrowersji budzą badania transkrystaliczności w kompozytach zawierających materiał lignocelulozowy oraz polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym. W części powstałych prac jednoznacznie wskazuje się na pogorszenie zdolności nukleacyjnych napełniacza po modyfikacji [57-58]. Jednocześnie istnieją badania, w których uzyskano odmienny rezultat. Znaczący wpływ modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych na powstawanie TCL zaobserwowano m.in. w pracy Gassan *et al.* [59]. Pozytywny wpływ modyfikacji na zwiększenie zdolności nukleacyjnych uzyskano także w badaniach, w których do obróbki napełniacza wykorzystano kwas stearynowy oraz uretanowe pochodne glikolu polipropylenowego [60-61]. W wielu innych pracach zwrócono uwagę na wpływ transkrystaliczności na właściwości mechaniczne kompozytów. Zauważono, że materiały zawierające napełniacz o większej zdolności nukleacyjnej charakteryzowały się lepszymi parametrami wytrzymałościowymi w porównaniu do tych, w których nie stwierdzono struktur TCL [56,61,62]. Analiza danych literaturowych dotyczących wpływu chemicznych modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych na strukturę nadcząsteczkową polipropylenu została także przedstawiona w pracy Borysiaka *et al.* [27].

Innym czynnikiem, który należy uwzględnić podczas wyjaśnienia mechanizmu tworzenia struktury TCL oraz w konsekwencji kompozytów o założonych

właściwościach użytkowych, jest polimorfizm celulozy, głównego składnika napełniaczy lignocelulozowych [27-28]. W literaturze można znaleźć kilka prac, w których podjęto się próby wyjaśnienia tego fenomenu. Pogorszenie zdolności nukleacyjnych odmiany polimorficznej celulozy CII w porównaniu do CI tłumaczy się m.in. zmniejszoną chropowatością powierzchni napełniacza lignocelulozowego (na skutek usunięcia składników małocząsteczkowych i defibrylacji) oraz brakiem dopasowania struktur krystalograficznych pomiędzy celulozą i matrycą polipropylenową [55,64-66]. Jednakże przedstawione wyniki są często sprzeczne i jak dotąd nie zaproponowano żadnej szczegółowej interpretacji, która mogłaby wyjaśniać zauważone różnice. Obniżenie zdolności nukleacyjnych celulozy po jej przemianie wywołanej procesem merceryzacji opisywał m.in. Borysiak *et al.* [55]. Przedstawione wyniki badań DSC oraz mikroskopii w świetle spolaryzowanym jednoznacznie wskazały, że tylko celuloza I jest zdolna do generowania struktur transkrystalicznych. Próbki zawierające celulozę I charakteryzowały się m.in. najwyższą temperaturą krystalizacji oraz największą szybkością oraz gęstością tworzenia struktur TCL. Co więcej wykazano, że zdolność do zarodkowania wzrasta wraz z zawartością odmiany celulozy I. Podobne zależności zauważono w innych opublikowanych pracach [28,67-68].

Problemy związane z wyjaśnieniem rzeczywistego wpływu chemicznej modyfikacji napełniacza lignocelulozowego na jego zdolność do zarodkowania mogą wynikać z pominięcia jednoczesnego oddziaływania takich czynników jak polimorfizm celulozy i skład drewna, który różni się w zależności od pochodzenia i gatunku rośliny. Zjawisko polimorfizmu celulozy jest ściśle powiązane z jej aktywnością nukleacyjną, która z kolei, jak przedstawiono we wcześniejszym rozdziale, ma bezpośredni wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów. Materiały o wysokiej zdolności do generowania struktur TCL wykazują zdecydowanie lepsze właściwości wytrzymałościowe [27]. Można wnioskować, że podczas projektowania skutecznego procesu modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych powinno dążyć się do zwiększenia jego zdolności nukleacyjnej względem PP, jednocześnie nie pozwalając na zmiany zawartości celulozy o odmianie polimorficznej I.

Zagadnienie związane z aktywnością nukleacyjną napełniacza wciąż budzi sporo kontrowersji i nadal pozostaje wiele jego aspektów, które nie zostały w pełni wyjaśnione. Pomimo iż w większości powstałych prac jasno wykazano, że obecność struktur TCL

w kompozytach powoduje uzyskanie poprawy cech wytrzymałościowych, to podczas projektowania nowych metod modyfikacji napełniacza lignocelulozowego zagadnienie to jest całkowicie pomijane.

4.3.2. Wpływ modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych na aktywność biologiczną i ochronę przed promieniowaniem UV kompozytów WPC

Kolejnym istotnym aspektem związanym z zaprojektowaniem efektywnego procesu modyfikacji napełniacza w kompozytach WPC jest określenie wpływu modyfikacji na jego aktywność biologiczną oraz ochronę przed promieniowaniem UV.

Obecność włókien lignocelulozowych, zwłaszcza w warstwach zewnętrznych materiału WPC sprawia, że są one bardzo podatne na działanie mikroorganizmów, w tym grzybów. Powstało wiele prac, w których omówiono negatywny wpływ tego czynnika na strukturę i właściwości kompozytów. Wykazano, że działanie mikroorganizmów powoduje przede wszystkim rozkład składnika lignocelulozowego, który można było zaobserwować pośrednio w ubytku masy materiału kompozytowego [69-71]. Zauważono, że działanie to powoduje m.in. obniżenie wytrzymałości na rozciąganie i udarności WPC [72]. Ponadto stwierdzono, że zawartość wilgoci w próbce kompozytu odgrywa kluczową rolę w procesie degradacji, wywołanej działaniem grzybów [73]. Aktualnie zwiększenie ochrony napełniaczy lignocelulozowych przed grzybami prowadzi się poprzez zastosowanie syntetycznych biocydów, takich jak węglan 3-jodo-2-propynylu butylu, 2-tiazol-4-ilo-1H-benzoimidazol lub 4,5-dichloro-2-oktyloizotiazolon [74-76]. Obowiązujące regulacje prawne związane z ochroną środowiska spowodowały, że w ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost doniesień literaturowych związanych z impregnacją drewna produktami naturalnymi. Wykazano, że liczne substancje naturalne, a także wyizolowane z nich związki mogą być stosowane jako potencjalne ekologiczne środki ochrony drewna. Do najpopularniejszych związków zaliczyć można naturalne olejki, ekstrakty roślinne, chitozan, kofeinę czy propolis [77-81]. Należy jednak wspomnieć, że większość przeprowadzanych badań dotyczy wyłącznie surowców lignocelulozowych. Jak dotąd nie zajmowano się tym zagadnieniem w kontekście wykorzystania modyfikowanego w ten sposób materiału lignocelulozowego jako napełniacza w układach kompozytowych, szczególnie w kompozytach WPC.

Promieniowanie ultrafioletowe jest następnym czynnikiem destrukcyjnym dla WPC, ograniczającym jego szersze zastosowanie, ponieważ kompozyty te znajdują zastosowanie przede wszystkim w produktach, które narażone są na stałe działanie czynników atmosferycznych. Podczas ich naświetlania następuje fotoutlenianie poliolefin, które prowadzi m.in. do zmniejszenia masy cząsteczkowej łańcuchów polimerowych. Fotodegradacja początkowo zachodzi na powierzchni kompozytu, jednakże z czasem promieniowanie dociera do głębszych warstw WPC. Działanie to powoduje osłabienie oddziaływań międzyfazowych między osnową a napełniaczem. Dochodzi wówczas do znacznego zmniejszenia zdolności przenoszenia naprężeń w układach WPC. W konsekwencji pogorszeniu ulegają parametry mechaniczne takie jak wytrzymałość na zginanie czy moduł sprężystości [82-83]. Słaba odporność WPC na działanie promieniowania UV spowodowała, że obecnie prowadzone są badania mające na celu opracowanie skutecznych i ekologicznych metod zabezpieczania tego typu materiałów przed czynnikami środowiskowymi.

Problematyka starzenia WPC była już wielokrotnie poruszana we wcześniejszych pracach [83-89]. Afiqah *et al.* wykazał, że pogorszenie właściwości mechanicznych kompozytów w wyniku działania promieniowania UV spowodowane jest rozrywaniem łańcuchów polimerowych, wywołanym procesem fotooksydacji [88]. Przebarwienia i pogarszanie niektórych właściwości WPC w wyniku fotodegradacji zostały również zauważone przez Kuka *et al.* [87].

W celu poprawy odporności na warunki atmosferyczne drewna stosowanych jest wiele dodatków, wśród których najpopularniejsze są tlenki tytanu oraz cynku. Wpływ poszczególnych związków na pochłanianie promieniowania UV w kompozytach WPC został dokładnie opisany w pracy Spear *et al*. [90]. W wielu doniesieniach opisano także zmianę właściwości i barwy kompozytów, m.in. w zależności od wielkości cząstek napełniacza. Wyniki takich rozważań przedstawiono m.in. w pracy Gunjala *et al.* [91]. Zauważono, że najbardziej narażone na zmianę barwy są kompozyty zawierające mniejsze rozmiary cząstek napełniacza. Otrzymane wyniki tłumaczono większą powierzchnią właściwą drewna w kompozytach o małych rozmiarach cząstek, a więc większym bezpośrednim narażeniem na promieniowanie UV.

Podsumowując przeprowadzone studia literaturowe można zauważyć, że powstało wiele prac, które związane są z poprawą ochrony materiałów lignocelulozowych na działanie różnych czynników środowiskowych. Jednakże w literaturze nie podjęto dotychczas rozważań, w których omówiono by ich efekt synergiczny [85, 92]. Kompozyty zawierające napełniacze lignocelulozowe znajdują zastosowanie przede wszystkim w produktach narażonych na działanie czynników atmosferycznych i grzybów. Podczas projektowania wielofunkcyjnego WPC należy brać pod uwagę oba te destrukcyjne czynniki. Co ciekawe, jak dotąd nie zaproponowano skutecznej i ekologicznej metody modyfikacji WPC lub jego komponentów, która pozwoliłaby na uzyskanie takiego efektu.

4.3.3. Wybrane metody modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych

Tematyka badań związana z modyfikacją napełniaczy lignocelulozowych z roku na rok zyskuje coraz większą popularność. Powstaje wiele prac, w których podejmuje się próby znalezienia nowego, skutecznego, efektywnego oraz, co najważniejsze, bardziej ekologicznego czynnika modyfikującego. W ramach niniejszej pracy prowadzono badania nad modyfikacją napełniacza lignocelulozowego z wykorzystaniem fizycznych oraz chemicznych czynników modyfikujących. Przegląd efektów ich działania w dotychczas opublikowanych pracach został przedstawiony w poniższych podrozdziałach.

4.3.3.1. Modyfikacja termiczna napełniaczy lignocelulozowych

Coraz częściej do modyfikacji drewna wykorzystuje się procesy fizyczne. Do najpopularniejszych należą obecnie te oparte na obróbce cieplnej napełniaczy. Są to jednak procesy złożone, powodujące nieodwracalne zmiany w strukturze materiału. Podczas modyfikacji termicznej wysoka temperatura wywołuje szereg reakcji składników drewna, m.in. utleniania, odwadniania i dekarboksylacji. W konsekwencji następuje rozkład polisacharydów wchodzących w jego skład: hemicelulozy, celulozy i ligniny i/lub spadek stopnia krystaliczności krystalicznych polisacharydów [47-48, 93-96]. Podczas obróbki termicznej znacząco zmniejsza się zawartość wody w materiale. Zmiany związane z modyfikacją termiczną drewna wpływają również na jego strukturę nadcząsteczkową, a więc w konsekwencji na właściwości produktów [49, 96-101].

Unikalne właściwości termicznie modyfikowanego drewna sprawiają, że staje się ono przedmiotem zainteresowania jako potencjalny napełniacz kompozytów typu WPC. Dotychczasowe doniesienia literaturowe dotyczą opisu efektów działania tego procesu na finalne właściwości kompozytów. Zauważono, że obróbka termiczna prowadzi m.in. do wzrostu stabilności termicznej i wymiarowej materiałów kompozytowych. W wielu pracach zwracano szczególną uwagę na zagadnienia związane z właściwościami wytrzymałościowymi, jednak uzyskane wyniki budziły wiele kontrowersji [49, 96-98, 102-104]. Z jednej strony wiele doniesień potwierdza pozytywny wpływ zastosowania tego typu modyfikacji na właściwości mechaniczne. Zauważono, że w pewnych warunkach temperaturowych modyfikacja skutkuje poprawą parametrów, takich jak wytrzymałość na rozciąganie (TS), wytrzymałość na zginanie i udarność w porównaniu z tradycyjnie otrzymywanym WPC [103, 105, 106]. Uzyskane zależności tłumaczono zwiększoną hydrofobowością modyfikowanego drewna, co prowadziło do poprawy kompatybilności między osnową a napełniaczem. Z drugiej jednak strony istnieją prace, w których nie wykazano poprawy parametrów wytrzymałościowych. Tufan *et al*. zauważyli, że modyfikacja termiczna drewna znacznie zmniejsza wytrzymałość na rozciąganie i zginanie [104]. Z kolei brak istotnych zmian zanotowano w pracy Yang *et al*. [107]. Wyniki uzyskane przez Xu *et al.* wykazały, że stabilność wymiarowa materiału co prawda poprawiła się, natomiast w wyniku przeprowadzonej modyfikacji termicznej właściwości mechaniczne uległy pogorszeniu [108].

Podsumowując, brakuje w literaturze prac, które wyjaśniałyby zauważone sprzeczności. Wynika to prawdopodobnie z tego, że autorzy badań nad kompozytami WPC tłumaczą otrzymane wyniki właściwości mechanicznych głównie na podstawie zjawiska adhezji międzyfazowej polimer-napełniacz, bez uwzględnienia wpływu innych czynników.

W dotychczas opublikowanych doniesieniach literaturowych starano się również opisać zmiany strukturalne drewna zachodzące podczas obróbki termicznej i hydrotermicznej w różnych warunkach temperatury, wilgotności względnej i okresu ekspozycji. W pracach analizowano proces rozkładu poszczególnych komponentów drewna i przedstawiono jego najważniejsze produkty [96, 100, 109-110]. Wykazano, że zarówno czas, jak i temperatura trwania procesu mają kluczowe znaczenie podczas

dekompozycji poszczególnych polisacharydów. Najbardziej wrażliwa na działanie wysokiej temperatury okazała się być hemiceluloza oraz proste związki i olejki eteryczne, które ulegały rozkładowi już w temperaturach poniżej 160 °C [99, 111]. Szczegółową analizę rozkładu termicznego poszczególnych polisacharydów przeprowadzono w pracy Kubovsky *et al.* Opisane na podstawie badań FTIR (z ang. *Fourier transform infrared spectroscopy)* zmiany strukturalne zachodzące w głównych składnikach drewna miały istotny wpływ na jego końcowe właściwości. Drewno poddane obróbce charakteryzowało się większą odpornością na czynniki biotyczne oraz większą stabilnością wymiarową niż drewno surowe [112]. Bardzo ciekawe i niezwykle istotne badania przedstawił Aydemir *et al.* W pracy analizowano zmiany struktury nadcząsteczkowej kompozytów WPC zawierających napełniacze poddane obróbce termicznej. Zauważono, że krystaliczność kompozytów z napełniaczem poddanym obróbce była większa niż kompozytów z materiałem surowym. Otrzymane wyniki bardzo dobrze korelowały z wynikami właściwości mechanicznych. Próbki o wyższej zawartości fazy krystalicznej charakteryzowały się lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi w porównaniu do układów niemodyfikowanych [113].

Innym ważnym aspektem związanym z modyfikacją termiczną drewna jest zmiana barwy materiału, która następuje w wyniku reakcji zachodzących podczas obróbki. Zmiana ta jest tym większa, im wyższa jest temperatura prowadzenia procesu. Parametr ten odgrywa kluczową rolę, ponieważ głównym zastosowaniem WPC jest przemysł budowalny, gdzie materiały te wykorzystywane są do produkcji elementów dekoracyjnych w ogrodnictwie, paneli ściennych oraz ogrodzenia. W wielu pracach szczegółowo opisano wpływ warunków prowadzenia procesu modyfikacji termicznej napełniaczy lignocelulozowych na zmianę ich barwy. Wykazano, że wzrost temperatury oraz czas modyfikacji powodują zwiększenie efektu zmiany barwy napełniacza [49, 94, 108, 114].

Modyfikacja napełniaczy lignocelulozowych prowadzona jest nie tylko w celu poprawy oddziaływań w kompozytach WPC, ale także w celu uzyskania materiału o nowych właściwościach. Wiele doniesień literaturowych wskazuje na pozytywny efekt modyfikacji termicznej drewna na poprawę odporności na działanie grzybów WPC. Wyniki badań wykazały, że termiczna obróbka napełniaczy lignocelulozowych może

mieć także pozytywny wpływ na ten parametr [93, 115-117]. Kuka *et al.* badał właściwości próbek WPC otrzymanych z drewna sosnowego oraz brzozowego poddanych modyfikacji termicznej w temperaturze 160 i 170 °C, narażonych na działanie grzyba *Coniophora puteana*. Zaobserwował, że kompozyty z włóknami lignocelulozowymi po obróbce termicznej charakteryzowały się mniejszą absorpcją wody i lepszą odpornością na grzyby [118]. Podobne zależności zanotowano w pracach, w których wykorzystano napełniacze poddane działaniu temperatur powyżej 175 °C. Zauważono poprawę odporności kompozytów wobec grzybów *Pycnoporus sanguineus, Aspergillus niger* i *Penicillium purpurogenum* w porównaniu do próbek z materiałem niezmodyfikowanym [116, 119].

Pomimo że proces modyfikacji termicznej jest znany od lat, to nadal istnieją pewne aspekty, które wymagają wyjaśnienia i nie zostały dokładnie zbadane. Problemy pojawiające się w trakcie prowadzenia procesu wynikają bezpośrednio ze złożonej budowy napełniaczy lignocelulozowych, zależnej od gatunku i pochodzenia materiału. Główne składniki drewna, czyli hemiceluloza, celuloza i lignina charakteryzują się znacznym zróżnicowaniem odporności na obróbkę cieplną. Wielu autorów stara się więc znaleźć powiązanie pomiędzy warunkami prowadzenia procesu modyfikacji, zmianą struktury materiału a jego finalnymi właściwościami.

Podsumowując przedstawione powyżej dane literaturowe można stwierdzić, że **brak jest w literaturze doniesień, które rozważałyby zależności między warunkami termicznej modyfikacji drewna a kształtowaniem struktury nadcząsteczkowej kompozytów**. Zrozumienie takiej zależności, do tej pory nienotowanej, pozwoliłoby na kontrolowanie właściwości mechanicznych materiałów kompozytowych poprzez zmianę aktywności zarodkowania napełniacza lignocelulozowego, sterowanej w wyniku prowadzonej modyfikacji termicznej. W konsekwencji uzyskane informacje dadzą możliwość dokładnego zaprojektowania procesu w kierunku otrzymania materiału o założonych cechach wytrzymałościowych, spełniających wysokie wymagania jakie stawia się obecnie materiałom kompozytowym.

4.3.3.2. Ciecze jonowe jako innowacyjne czynniki modyfikujące

Obecnie bardzo dużo uwagi poświęca się również aspektom związanym z ochroną środowiska. Wymaga się, aby proponowane nowe metody modyfikacji, oprócz wysokiej

efektywności, spełniały też normy środowiskowe i pozostawiały po sobie możliwie jak najmniejszy ślad ekologiczny (z ang. *ecological footprint*). Ciekawą alternatywą jest zastąpienie powszechnie stosowanych modyfikatorów, wymagających rozpuszczalników organicznych, specjalnie zaprojektowanymi cieczami jonowymi. Ciecze jonowe to stosunkowo nowa grupa związków, doskonale wpisująca się w założenia tzw. zielonej chemii. ILs składają się z kationu organicznego i małocząsteczkowego anionu. Ich charakterystyczną cechą jest niska prężność par oraz temperatura topnienia, która zwykle nie przekracza 100 °C. Są określane mianem związków innowacyjnych, ponieważ istnieje prawie nieograniczona możliwość ich precyzyjnego zaprojektowania i syntezy [12, 120-122]. Co ciekawe posiadają zdolność rozpuszczania zarówno związków organicznych, jak i nieorganicznych, dlatego znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, głównie jako nietoksyczne rozpuszczalniki (rysunek 17) [36, 123-127].

Rysunek 17. Przykłady zastosowania cieczy jonowych

Dotychczas w przemyśle drzewnym ciecze jonowe stosowane były głównie jako rozpuszczalniki masy lignocelulozowej. Po raz pierwszy możliwość tę zaprezentował w 2002r. Swatloski. Zastosował ciecze jonowe zawierające kation 1-butylo-3-metyloimidazoliowy podstawiony anionami o różnej budowie [128]. W kolejnych latach, proces udoskonalono i zaproponowano przeprowadzenie procesu rozpuszczania drewna z wykorzystaniem kolejnych, bardziej złożonych cieczy jonowych. Wykazano, że

budowa zarówno kationu, jak i anionu ma znaczący wpływ na wydajność tego procesu [127, 129-133]. Interesujące badania nad wykorzystaniem mieszanin cieczy jonowych i syntetycznych rozpuszczalników molekularnych przeprowadził Ferreira *et al.* [134]. W pracy zbadano octan 1-(1-butylo)-3-metyloimidazoliowy i octan 1-(2-metoksyetylo)-3-metyloimidazoliowy oraz ich roztwory w sulfotlenku dimetylu (DMSO). Zaproponowane układy wykazywały wysoką efektywność w procesie rozpuszczania celulozy.

Innym trendem związanym z wykorzystaniem cieczy jonowych w przemyśle drzewnym było użycie tych związków jako środowiska reakcji podczas funkcjonalizowania celulozy. W celu zastąpienia powszechnie stosowanych rozpuszczalników organicznych zaprojektowano wiele cieczy jonowych. Reakcje estryfikacji z powodzeniem przeprowadzono przy użyciu m.in. chlorku 1-allilo-3-metyloimidazoliowego, chlorku 1-N-butylo-3-metyloimidazoliowego i octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [36, 135-138]. Bardzo wysoką efektywność reakcji transestryfikacji celulozy zaobserwowano także w pracy Hirose *et al.* [139]. W badaniach wykorzystano jako rozpuszczalnik karboksylan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy. Oceniono wpływ budowy podstawników w strukturze anionowej na aktywność katalityczną. Rozpuszczalność celulozy w dużym stopniu zależała od zasadowości karboksylanu. Stwierdzono, że wzrost zasadowości anionu karboksylanowego promował pożądany przebieg estryfikacji. Modyfikacja masy lignocelulozowej w postaci litego drewna topoli i morwy za pomocą bezwodnika ftalowego w obecności 1-metyloimidazolu została przedstawiona w pracy Guo *et al.* [140]. Zauważono, że w zależności od gatunku drewna efektywność reakcji była inna. W tych samych warunkach drewno topoli wykazywało wyższy stopień estryfikacji niż drewno morwy. Otrzymane zależności tłumaczono różnicą w budowie strukturalnej obu materiałów.

Ciekawym kierunkiem badań było także wykorzystanie cieczy jonowych jako środków do impregnacji drewna. Do konserwacji desek sosnowych stosowano m.in. tetrafluoroborany 3-alkoksymetylo-1-metyloimidazoliowe i heksafluorofosforany. Przeprowadzone badania wykazały doskonałą zdolność związków jonowych do wnikania w drewno i ich bardzo dobre właściwości grzybobójcze [75, 141-142]. Dodatkowo podczas prac badawczych zauważono, że ciecz jonowa może wbudowywać się

w strukturę napełniacza lignocelulozowego [143]. Odkrycie to dało początek nowemu nurtowi badawczemu - zastosowaniu tych związków jako bezpośrednich modyfikatorów powierzchni drewna. W 2018 roku Croitoru *et al.* przedstawił pracę, w której wykorzystał komercyjnie dostępne ciecze jonowe: bis(trifluorometylosulfonylo)imid metylotrioktyloamoniowy oraz bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinian triheksylotetradecylofosfoniowy w celu poprawy adhezji w kompozytach drewna z polietylenem. Wprowadzenie do matrycy zmodyfikowanych napełniaczy przyczyniło się do zwiększenia stabilności wymiarowej materiału, mniejszej chłonności wody oraz do uzyskania poprawy udarności i wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu z kompozytami zawierającymi drewno niezmodyfikowane [144].

Podsumowując przeprowadzone studia literaturowe można zauważyć, że ciecze jonowe od kilku lat wzbudzają duże zainteresowanie w tematyce związanej z rozpuszczaniem masy lignocelulozowej. Coraz częściej z powodzeniem stosowane są również jako medium w procesach modyfikacji z użyciem klasycznych modyfikatorów. Jednakże należy zwrócić uwagę, że większość powstałych prac dotyczy bezpośrednio celulozy – tylko jednego składnika masy lignocelulozowej. Pomimo ogromnego potencjału aplikacyjnego, **brakuje jednak prac, które opisywałyby zastosowanie cieczy jonowych w modyfikacji drewna w celu zwiększenia adhezji międzyfazowej z hydrofobowymi matrycami polimerowymi**. Ze względu na wyjątkowe właściwości cieczy jonowych, modyfikacja taka mogłaby prowadzić do otrzymania wielofunkcyjnego materiału, który stanowiłby idealny napełniacz do produkcji kompozytów typu WPC.

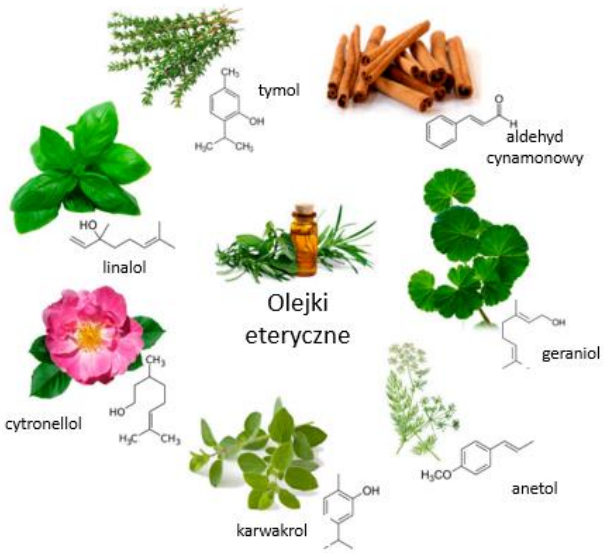
Warto jednak zauważyć, że w wielu dotychczas powstałych pracach udowodniono, że zastosowanie drewna modyfikowanego chemicznie jako napełniacza do matryc polimerowych nie zawsze gwarantuje uzyskanie poprawy właściwości fizykochemicznych kompozytu [145-148]. Bardzo ważnym aspektem jest uzyskanie w wyniku obróbki poprawy oddziaływań międzyfazowych na granicy polimer-napełniacz [27, 149-151]. Jak już wcześniej wspomniano, szczególnie istotna jest analiza aktywności zarodkowania powierzchni napełniaczy lignocelulozowych w kierunku tworzenia się warstwy transkrystalicznej (TCL). Zjawisko to jest wysoce pożądane, ponieważ jego obecność determinuje poprawę właściwości wytrzymałościowych układów kompozytowych [38, 61, 145, 152-153].

4.3.3.3. Modyfikacja drewna za pomocą związków pochodzenia roślinnego

Kolejnym interesującym rozwiązaniem jest zastosowanie związków pochodzenia naturalnego w procesie modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych.

Drewno jest materiałem podatnym zarówno na rozkład spowodowany przez czynniki atmosferyczne, jak i przez działanie mikroorganizmów i grzybów. Obecne procesy przemysłowe ochrony drewna opierają się na modyfikacji termicznej lub chemicznej, zazwyczaj poprzez acetylację i furfurylację [154-155]. Rośliny stanowią natomiast, bardzo bogate źródło aktywnych substancji, takich jak alkaloidy, flawony i flawonoidy, fenole, terpeny, garbniki, czy chinony. Większość z nich posiada bardzo silne właściwości bakteriobójcze oraz antybakteryjne. Stały się więc one przedmiotem wielu prac, w których badano możliwość zastosowania ich jako środków ochronnych drewna. Do najpopularniejszych należą: olejki eteryczne (rysunek 18), kwasy organiczne, ekstrakty z trwalszych gatunków drewna [77, 154-158]. Bardzo ciekawe i pożądane właściwości posiadają także substancje na bazie metyloksantyn zawarte m.in. w herbacie (*Camellia sinensis*), kawie (*Coffea arabica*), kakao (*Theobroma cacao*) czy w Yerba mate (*Ilex paraguariensis*). Kofeina hamuje rozwój pleśni, grzybów powodujących gnicie drewna, w tym dobrze znanych pleśni *Aspergillus niger*, *Penicillium cyclopium* lub *Trichoderma viride* oraz grzybów powodujących zgniliznę [154, 156, 159].

Wysoki potencjał aplikacyjny, obiecujące wyniki badań, szeroka dostępność oraz coraz prostsze i szybsze metody wyodrębniania aktywnych substancji roślinnych powodują, że wydają się one być również idealną alternatywą do obecnie stosowanych syntetycznych modyfikatorów napełniaczy lignocelulozowych [155].



Rysunek 18. Wybrane olejki eteryczne o właściwościach grzybobójczych [155]

W ostatnich latach dużą popularność wśród związków pochodzenia roślinnego zyskał propolis. Propolis jest żywicznym materiałem zbieranym przez pszczoły z pąków liściowych różnych gatunków drzew, takich jak brzoza, topola, świerk, sosna, czy olcha. Skład chemiczny propolisu jest zmienny i bardzo złożony. Zależy głównie od roślinności, miejsca geograficznego, z którego jest pozyskiwany, czasu i sposobu zbioru, a także rasy pszczół miodnych [155, 160-161]. Głównymi związkami w propolisie polskiego pochodzenia są fenole, w tym flawonoidy, kwasy fenolowe i ich estry, witaminy, cukry, kwasy tłuszczowe oraz mikro- i makroelementy [158, 160]. Szeroko prowadzone badania nad propolisem wykazały, że materiał ten posiada ciekawe i korzystne właściwości, m.in. właściwości przeciwgrzybicze, przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe i przeciwutleniające. Najszerzej zbadane jest działanie przeciwgrzybicze propolisu wobec grzybów z gatunku *Candida sp*. Jednakże propolis wykazuje również aktywność przeciwko *Coniophora puteana, Nelolentinus lepideus* oraz *Trametes versicolor* [158, 160-162]. Powstało wiele prac, w których zaproponowano wykorzystanie propolisu do produkcji materiałów z polisacharydami takimi jak celuloza, chitozan, skrobia i alginian. Badania te wykazały, że układy te mogą stanowić odpowiednią platformę do różnych zastosowań, takich jak materiały do gojenia ran czy do produkcji opakowań biodegradowalnych [163].

Propolis wzbudzał spore zainteresowanie również w przemyśle drzewnym. Woźniak *et al.* w swoich pracach dowiodła, że drewno sosnowe traktowane ekstraktem propolisu wykazywało bardzo dobrą odporność na *C. puteana*, a materiał po modyfikacji charakteryzował się większą wytrzymałością na zginanie i niższą higroskopijnością w porównaniu z drewnem surowym. Co ciekawe, przeprowadzone analizy chemiczne (spektroskopia w podczerwieni, magnetyczny rezonans jądrowy i fluorescencja rentgenowska) wykazały, że składniki preparatów propolisowo-silanowych tworzą trwałe wiązania ze składnikami drewna [158, 164-165]. Akcay *et al.* przeprowadzili badania, których celem było wykorzystanie ekstraktu metanolowego z propolisu jako środka przeciwgrzybiczego do konserwacji sosny. Drewno surowe wystawione na działanie grzybów wykazywało średnio 47,2% ubytek masy, podczas gdy drewno traktowane z 7% ekstraktem propolisu miało 11,6% ubytek masy. Wyniki tego badania wykazały, że propolis może być stosowany jako przyjazny dla środowiska i naturalny środek do konserwacji drewna w celu jego ochrony przed atakiem grzybów [166]. Ocenę przeciwgrzybicznego działania etanolowego ekstraktu propolisu, wobec grzyba białej zgnilizny *Trametes versicolor* w celu ochrony drewna przeprowadzili także Casado-Sanz *et al.* Jednakże w tym przypadku efekt był niewystarczający [162]. Coraz większa popularność propolisu przyczyniła się także do odkrycia jego właściwości przeciwutleniających i przeciwstarzeniowych. Wykazano, że materiał ten jest zdolny do wychwytywania wolnych rodników [167-168].

Przedstawione w literaturze wyniki wykazały, że ekstrakt propolisowy może znaleźć zastosowanie w ekologicznej ochronie drewna. Badania te dały początek nowym rozważaniom i były inspiracją do rozpoczęcia prac nad wykorzystania ekstraktu z propolisu jako nowego, ekologicznego i łatwo dostępnego czynnika modyfikującego, zdolnego do wbudowywania się w strukturę drewna, zwiększającego jego ochronę przed grzybami i promieniowaniem UV. **Zastosowanie w roli napełniacza drewna poddanego modyfikacji propolisem może skutkować otrzymaniem materiału kompozytowego o interesujących właściwościach funkcjonalnych (odporność na grzyby, promieniowanie UV, warunki atmosferyczne), co dotychczas nie było notowane w literaturze.**

4.4. Podsumowanie studiów literaturowych

Podsumowując przeprowadzone studia literaturowe można zauważyć, że tematyka związana z ekologiczną modyfikacją materiałów lignocelulozowych jest niezwykle popularna i aktualna, ze względu na ogromny potencjał aplikacyjny tych materiałów w przemyśle. Ponadto oczekuje się, że nowo zaproponowane procesy modyfikacji surowców odnawialnych będą charakteryzować się zdecydowanie mniejszym obciążeniem środowiska i mniejszą emisją CO_2 oraz odpadów, przy jednoczesnym obniżeniu kosztów produkcji. Jednakże otrzymanie materiału kompozytowego typu WPC o wielofunkcyjnych właściwościach (odporność na grzyby, promieniowanie UV, warunki atmosferyczne, doskonałe cechy wytrzymałościowe) wciąż stanowi pewne wyzwanie i wymaga szerokiego, wielowątkowego rozważenia wielu czynników mających wpływ na finalny efekt.

Można również zauważyć, że przedstawione doniesienia literaturowe opisują w większości jednokierunkowo wpływ poszczególnych czynników modyfikacji na wybrane właściwości materiału, najczęściej parametry wytrzymałościowe. Na podstawie przeprowadzonych studiów literaturowych można zaobserwować wiele sprzecznych wyników, co stanowi duży problem podczas doboru właściwych metod modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych. Ponadto brakuje informacji dotyczących wpływu procesu modyfikacji surowców odnawialnych, zarówno na aktywność nukleacyjną drewna, strukturę nadmolekularną, kształtowanie odmian polimorficznych, jak również na właściwości użytkowe kompozytów. Połączenie tych wszystkich aspektów oraz rozpatrywanie napełniacza jako złożonego materiału wieloskładnikowego przyczyni się do lepszego zrozumienia procesu modyfikacji i da możliwość zaprojektowania materiałów kompozytowych o założonych właściwościach fizykochemicznych, spełniających wymagania współczesnego konsumenta.

5. Hipoteza, cel i zakres pracy

Przeprowadzone studia literaturowe (rozdziały 1-4) w zakresie polimerowych materiałów kompozytowych złożonych z napełniaczy odnawialnych umożliwiły określenie problematyki badawczej, która stanowiła główną motywację do podjęcia badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej.

Głównym założeniem, a jednocześnie dużym wyzwaniem będzie poszukiwanie zależności pomiędzy strukturą nadmolekularną polimerowych materiałów kompozytowych, która może być zmieniana poprzez stosowane modyfikacje chemiczne napełniaczy lignocelulozowych, a finalnymi właściwościami fizykochemicznymi i użytkowymi. Poznanie takich zależności pozwoli na projektowanie materiałów kompozytowych o ściśle założonych cechach użytkowych oraz o właściwościach funkcjonalnych.

Powyższe założenie wynikające z dokonanej analizy literaturowej pozwoliły na sformułowanie hipotezy badawczej, celu i zakresu realizowanej części eksperymentalnej.

Hipoteza badawcza

Przeprowadzenie modyfikacji napełniacza lignocelulozowego wpłynie w istotny sposób na aktywność nukleacyjną i strukturę nadmolekularną matrycy polimerowej, co doprowadzi do możliwości zmiany (sterowania) właściwości użytkowych materiałów kompozytowych, jak również do zwiększenia ich odporności działanie drobnoustrojów.

Cel pracy

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie modyfikacji fizycznej oraz modyfikacji chemicznych napełniacza lignocelulozowego, określenie wpływu tych procesów na aktywność nukleacyjną oraz strukturę nadmolekularną matrycy polimerowej, jak również otrzymanie materiałów kompozytowych technikami wytłaczania i wtryskiwania oraz przeprowadzenie ich charakterystyki fizykochemicznej.

Zakres pracy

Głównym założeniem podczas realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej było otrzymanie materiałów kompozytowych zawierających napełniacze odnawialne o funkcjonalnych właściwościach obejmujących uzyskanie dobrych cech wytrzymałościowych, a także zwiększonej odporności na grzyby i promieniowanie UV.

W ramach dysertacji opracowano nowe, efektywne i ekologiczne metody modyfikacji odnawialnych napełniaczy lignocelulozowych.

Przedstawiona praca realizowana była w trzech głównych nurtach badawczych. Pierwszy obejmował badania w kierunku otrzymania materiałów kompozytowych zawierających napełniacz lignocelulozowy poddany modyfikacji fizycznej. W kolejnym nurcie uzyskano materiały kompozytowe z drewnem poddanym modyfikacji chemicznej. W tym celu wykorzystano specjalnie zaprojektowane i zsyntezowane ciecze jonowe. Związki te stanowiły nowatorski czynnik modyfikujący, nie wymagający użycia rozpuszczalników organicznych, zapewniający również efekt plastyfikujący. Ostatni nurt badawczy związany był z wytwarzaniem materiałów kompozytowych z napełniaczami poddanych działaniu zsyntezowanych dwufunkcyjnych modyfikatorów o działaniu zwiększających odporność na grzyby i jednocześnie proadhezyjnym.

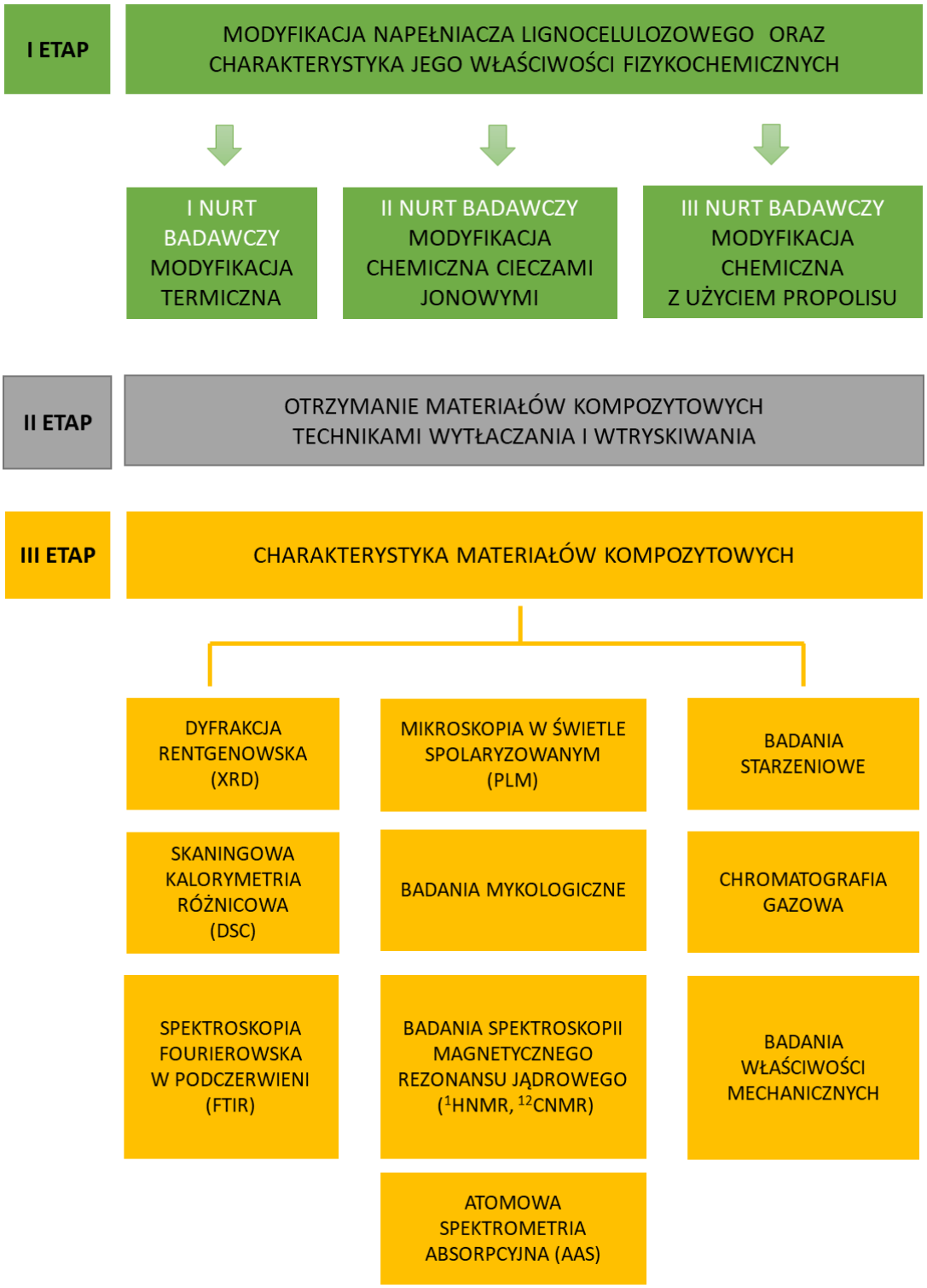
Zakres przeprowadzonych prac badawczych:

1. Zaprojektowanie oraz opracowanie nowych i skutecznych metod modyfikacji napełniacza lignocelulozowego.
2. Przeprowadzenie szczegółowej charakterystyki fizykochemicznej zmodyfikowanych napełniaczy lignocelulozowych.
3. Otrzymanie nowych materiałów kompozytowych typu WPC technikami wytłaczania i wtryskiwania.
4. Określenie właściwości fizykochemicznych i użytkowych otrzymanych kompozytów z wykorzystaniem technik takich jak: XRD (z ang. *X-ray diffraction*), DSC (z ang. *differential scanning calorimetry*), FTIR, mikroskopia w świetle spolaryzowanym z przystawką termiczną, badania przyspieszonego starzenia, badania mykologiczne, badania wytrzymałościowe, chromatografia gazowa, badania spektroskopii

magnetycznego rezonansu jądrowego (^{1}HNMR, ^{12}CNMR), atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS).

5. Zdefiniowanie wpływu przeprowadzonych modyfikacji napełniacza lignocelulozowego na strukturę nadmolekularną i właściwości użytkowe kompozytów WPC.

Uzyskane wyniki wskazały na bardzo duży potencjał aplikacyjny tego typu kompozytów zawierających materiały odnawialne, co jest istotne w kontekście dzisiejszych uwarunkowań prawnych i dyrektyw związanych z gospodarką obiegu zamkniętego. Dokładny przebieg prac realizowanych w ramach dysertacji został przedstawiony na poniższym schemacie graficznym (rysunek 19).



Rysunek 19. Schemat graficzny przeprowadzonych prac badawczych

6. Omówienie dorobku naukowego będącego podstawą dysertacji

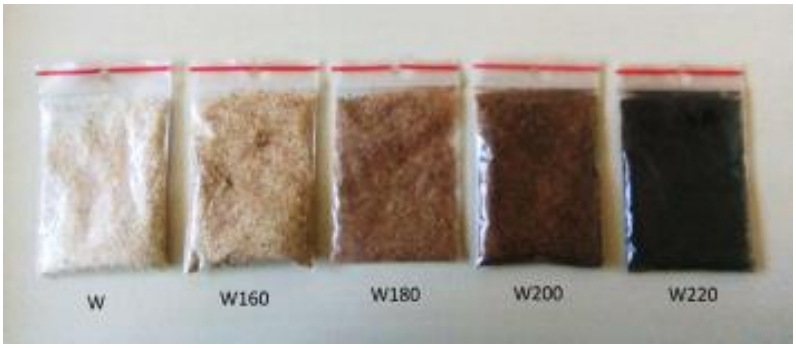
Na monotematyczny cykl publikacji będący podstawą dysertacji doktorskiej składa się sześć publikacji naukowych [P1-P6] przedstawionych w tabeli 1, obejmujących badania związane z modyfikacjami napełniacza lignocelulozowego oraz wytwarzaniem i charakterystyką polimerowych materiałów kompozytowych. Zgodnie z zamieszczonym schematem graficznym (rysunek 19), niniejsza praca realizowana była w trzech nurtach badawczych, które zostały omówione w poniższych rozdziałach rozprawy doktorskiej oraz szczegółowo opisane w publikacjach załączonych w całości w rozdziale 10.

6.1. Badania nad kompozytami polimerowymi z napełniaczem lignocelulozowym poddanym modyfikacji termicznej (I nurt badawczy)

Modyfikacja termiczna drewna jest procesem znanym i stosowanym od lat, jednakże wciąż pozostaje wiele jej aspektów, które nie zostały dokładnie zbadane. Dotychczasowe doniesienia literaturowe dotyczyły zagadnień związanych z poprawą odporności termicznej i wytrzymałości mechanicznej drewna. **Nowością naukową niniejszej pracy jest otrzymanie materiałów WPC zawierających termicznie modyfikowany napełniacz oraz rozpatrzenie zależności pomiędzy wpływem stosowanej modyfikacji drewna a kształtowaniem struktury nadcząsteczkowej kompozytów**. Zrozumienie tej dotychczas nie analizowanej zależności pozwoli na zmianę aktywności nukleacyjnej napełniacza na skutek obróbki termicznej drewna, a tym samym na sterowanie strukturą nadmolekularną matrycy polimerowej. Zagadnienia te są niezwykle ważne przy projektowaniu produktów wykonanych z materiałów kompozytowych o ściśle założonych właściwościach wytrzymałościowych. Wyniki dotyczące tych aspektów były przedmiotem **publikacji** P**1** oraz P**2**.

6.1.1. Modyfikacja fizyczna napełniaczy lignocelulozowych

Modyfikację termiczną drewna sosnowego prowadzono w temperaturach: 160, 180, 200 i 220 $^{\circ}$C. Otrzymane próbki napełniaczy drzewnych przedstawiono na rysunku 20.



Rysunek 20. Próbki napełniaczy drzewnych po modyfikacji termicznej w różnych temperaturach

Skuteczność przeprowadzonej modyfikacji potwierdzono badaniami strukturalnymi z wykorzystaniem technik XRD oraz za pomocą spektroskopii w podczerwieni FTIR. Zauważono, że proces obróbki termicznej powoduje zmiany zarówno składu chemicznego, jak i struktury drewna, które to ściśle zależą od temperatury prowadzenia procesu. Zależność ta wynikała z różnicy w stabilności termicznej poszczególnych składników drewna. Modyfikacja napełniaczy w niższej temperaturze spowodowała rozkład najbardziej wrażliwych związków, przede wszystkim hemicelulozy. Zwiększenie temperatury prowadzenia procesu do 180 °C wiązało się już z całkowitą degradacją tego polisacharydu oraz z częściowym rozkładem amorficznych fragmentów łańcuchów celulozy. Co ważne, obróbka napełniacza w tej temperaturze skutkowała uzyskaniem materiału o najwyższej zawartości fazy krystalicznej. Podczas modyfikacji w 200 i 220 °C degradacji ulegała już większość polisacharydów obecnych w drewnie, co w konsekwencji spowodowało obniżenie zawartości fazy krystalicznej. Otrzymane zależności pozwoliły na sformułowanie najważniejszych wniosków, będących rezultatem opisanym w publikacji 1:

- modyfikacja termiczna wpływa na skład chemiczny oraz strukturę nadmolekularną drewna;
- temperatura prowadzenia procesu modyfikacji termicznej ma wpływ na zawartość fazy krystalicznej drewna oraz degradację składników drewna.

Dalsze prace badawcze w tym nurcie były ukierunkowane na otrzymanie polimerowych materiałów kompozytowych zawierających zmodyfikowane termicznie napełniacze drzewne.

6.1.2. Struktura i właściwości kompozytów polimerowych zawierających drewno modyfikowane termicznie

Kompozyty zawierające surowe napełniacze lignocelulozowe oraz poddane modyfikacji termicznej wytworzono metodami wytłaczania i wtryskiwania. Zawartość drewna sosnowego w próbkach wynosiła 50% masowych. Uzyskane materiały kompozytowe poddano szeregowi badań (zgodnie z załączonym schematem - rysunek 19) w celu scharakteryzowania ich właściwości fizykochemicznych. Zauważono, że modyfikacja termiczna napełniaczy lignocelulozowych ma wpływ na strukturę nadcząsteczkową materiałów kompozytowych oraz na ich właściwości fizykochemiczne. Wybrane wyniki zaprezentowane w **publikacji P1**: zawartość fazy β polipropylenu (kβ), temperaturę krystalizacji (Tc), czas połówkowy krystalizacji ($t_{0,5}$), szybkość wzrostu warstwy TCL, moduł Younga (YM), wydłużenie przy zerwaniu (Eb) oraz udarność, zebrano w tabeli 3.

Tabela 3. Wybrane wyniki badań fizykochemicznych kompozytów zawierających drewno modyfikowanie fizycznie.

	kβ [%]	**Temperatura krystalizacji Tc [°C]**	**Czas połówkowy krystalizacji $t_{0,5}$ [min]**	**Szybkość wzrostu TCL [µm/min]**	**Moduł Younga YM [GPa]**	**Wydłużenie przy zerwaniu Eb [%]**	**Udarność [kJ/m^2]**
PP	9	113,7	2,2	*	1,38	424,0	55,5
PP+W	29	115,5	1,8	2,5	2,36	4,5	24,6
PP+W160	34	117,6	2,1	3,4	2,76	5,2	30,1
PP+W180	41	119,8	1,5	4,4	2,09	18,2	35,3
PP+W200	20	118,8	2,1	3,3	1,86	3,9	18,6
PP+W220	16	117,7	2,5	2,7	1,75	2,9	12,4

* nie obserwowano warstwy transkrystalicznej

Wprowadzenie do matrycy polimerowej drewna sosnowego spowodowało znaczne zmiany w kształtowaniu się struktury nadcząsteczkowej materiału. Zaobserwowano, że otrzymane kompozyty charakteryzowały się zdecydowanie wyższą zawartością odmiany polimorficznej β polipropylenu w porównaniu do nienapełnionej matrycy. Zagadnienie to jest niezwykle ważne, ponieważ duża zawartość odmiany β wiąże się z uzyskaniem większej elastyczności oraz odporności na uderzenia materiału

w porównaniu do tych, w których jej udział jest niewielki. Na podstawie przeprowadzonych badań zanotowano duże zróżnicowanie w zawartościach odmian polimorficznych w materiałach kompozytowych zawierających napełniacz poddany obróbce termicznej w różnych temperaturach. Największą zawartość odmiany polimorficznej β uzyskano w kompozytach z drewnem modyfikowanym w 180 °C.

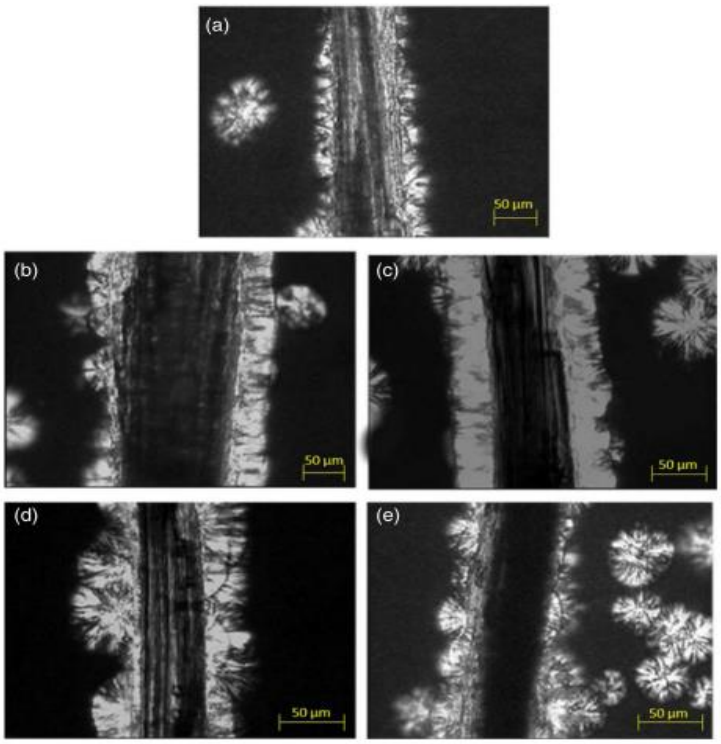
Zachodzące zmiany można wyjaśnić poprzez zjawiska zachodzące na granicy faz. Układ napełniacz-matryca polimerowa charakteryzuje się występowaniem dodatkowych oddziaływań fizykochemicznych na granicy faz, co skutkuje występowaniem większych wartości naprężeń ścinających podczas przetwórstwa decydujących o powstawaniu odmiany β-PP.

W dalszej części badań, w celu potwierdzenia założonej tezy, że zmiana struktury drewna w wyniku przeprowadzonej modyfikacji termicznej może wpływać na powstawanie różnej zawartości polimorfów w osnowie PP, otrzymane wyniki skorelowano z wynikami badań DSC, mikroskopii polaryzacyjnej oraz z badaniami wytrzymałościowymi. Postanowiono również sprawdzić, czy modyfikacja drewna wpłynie na przemiany fazowe zachodzące w matrycy polimerowej.

Badania różnicowej kalorymetrii skaningowej wykazały, że modyfikacja termiczna ma wpływ na podstawowe parametry krystalizacji polipropylenu. Wprowadzenie do matrycy polimerowej zmodyfikowanego napełniacza lignocelulozowego skutkowało wzrostem temperatury krystalizacji w porównaniu do surowego drewna, z 115 °C do prawie 120 °C. Okazało się, że kompozyty zawierające napełniacz drzewny poddany modyfikacji w temperaturze 180 °C charakteryzowały się najniższą wartością $t_{0,5}$. Uzyskane wyniki badań kalorymetrycznych doskonale korelowały z badaniami strukturalnymi. Wykazano, że największą zawartość odmiany polimorficznej β-PP uzyskano dla kompozytów z drewnem charakteryzujących się najwyższą aktywnością nukleacyjną, co zostało potwierdzone poprzez najwyższą wartość temperatury krystalizacji, największy stopnień konwersji fazowej oraz najkrótsze czasy połówkowe krystalizacji.

Kolejnym ważnym elementem pracy było przeprowadzenie badań mikroskopowych, które potwierdziły wcześniejsze założenia i pozwoliły określić

efektywność nukleacyjną powierzchni napełniaczy drzewnych poddanych modyfikacji termicznej. Przykłady otrzymanych zdjęć procesu krystalizacji PP w obecności napełniaczy lignocelulozowych przedstawiono na rysunku 21. Zauważono znaczne zmiany w przebiegu procesu krystalizacji w obecności zmodyfikowanych napełniaczy lignocelulozowych. W przypadku każdego kompozytu zaobserwowano tworzenie się struktury transkrystalicznej, jednakże z różną wydajnością. Tak jak przypuszczano, największą aktywność nukleacyjną zarejestrowano dla kompozytów zawierających drewno poddane modyfikacji termicznej w temperaturze 180 °C, co doskonale korelowało z badaniami DSC. Przeprowadzone badania pozwoliły również na znalezienie interesującej zależności pomiędzy aktywnością nukleacyjną napełniaczy lignocelulozowych a strukturą nadmolekularną materiałów kompozytowych. Wykazano, że napełniacze charakteryzujące się największą aktywnością nukleacyjną uzyskaną w wyniku przeprowadzonej obróbki termicznej mają zdolność do generowania największej zawartości odmiany β-PP.



Rysunek 21. Przykłady zdjęć PLM dla procesu krystalizacji PP w obecności napełniaczy lignocelulozowch: a) niemodyfikowanych oraz modyfikowanych w b) 160 °C, c) 180 °C, d) 200 °C i e) 220 °C

W ostatnim etapie badań postanowiono sprawdzić, czy zmiany struktury drewna wywołane modyfikacją termiczną mają wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów. Analizując wszystkie wyniki parametrów wytrzymałościowych (tabela 3) można stwierdzić, że wprowadzenie napełniacza lignocelulozowego do osnowy PP znacząco zmienia jego właściwości mechaniczne.

Widocznym jest, że uzyskanie dobrych właściwości wytrzymałościowych uzależnione jest od właściwego doboru warunków modyfikacji termicznej napełniacza, czyli prowadzenia modyfikacji poniżej 200 °C. Zastosowanie drewna modyfikowanego w temperaturze 160 °C wpływa na otrzymanie kompozytów o dużej wytrzymałości na rozciąganie i dużej wartości modulu Younga (powyżej 2,7 GPa), ale małej elastyczności i udarności. Zastosowanie napełniacza modyfikowanego w temperaturze 180 °C odpowiada za uzyskanie materiałów kompozytowych o mniejszej wytrzymałości i mniejszym module sprężystości, ale charakteryzujących się dużą elastycznością (ponad 18%) i udarnością (ponad 35 kJ/m^2). Te interesujące zależności są ściśle związane z mechanizmem kształtowania się struktury nadcząsteczkowej, a także z aktywnością zarodkowania powierzchni drewna, sterowaną procesem modyfikacji termicznej.

Podsumowując, w **publikacji P1** wykazano, że **obróbka termiczna jest skuteczną metodą modyfikacji drewna sosnowego, w wyniku której uzyskuje się kompozyty PP/drewno o kontrolowanych właściwościach mechanicznych**. Określone relacje pomiędzy strukturą nadmolekularną matrycy polimerowej (sterowaną w wyniku przeprowadzonych modyfikacji termicznych napełniacza) a właściwościami mechanicznymi systemów kompozytowych PP/drewno nie były wcześniej rozważane i stanowią niezwykle istotny element nowości naukowej niniejszej pracy.

6.1.3. Wpływ składu chemicznego napełniacza lignocelulozowego na aktywność nukleacyjną drewna

Przedstawione powyżej wyniki badań wykazały, że podczas modyfikacji fizycznej drewna następuje zmiana jego składu chemicznego. W wyniku obróbki termicznej degradacji ulegały przede wszystkim dwa najbardziej wrażliwe na ciepło składniki drewna: hemiceluloza i celuloza. Zmiana zawartości i struktury nadcząsteczkowej (zdegradowanie amorficznych części łańcucha) szczególnie tego drugiego polisacharydu miała istotny wpływ na aktywność nukleacyjną napełniaczy,

a w konsekwencji na właściwości końcowe kompozytów, co zostało dokładnie opisane w rozdziale 6.1.2.

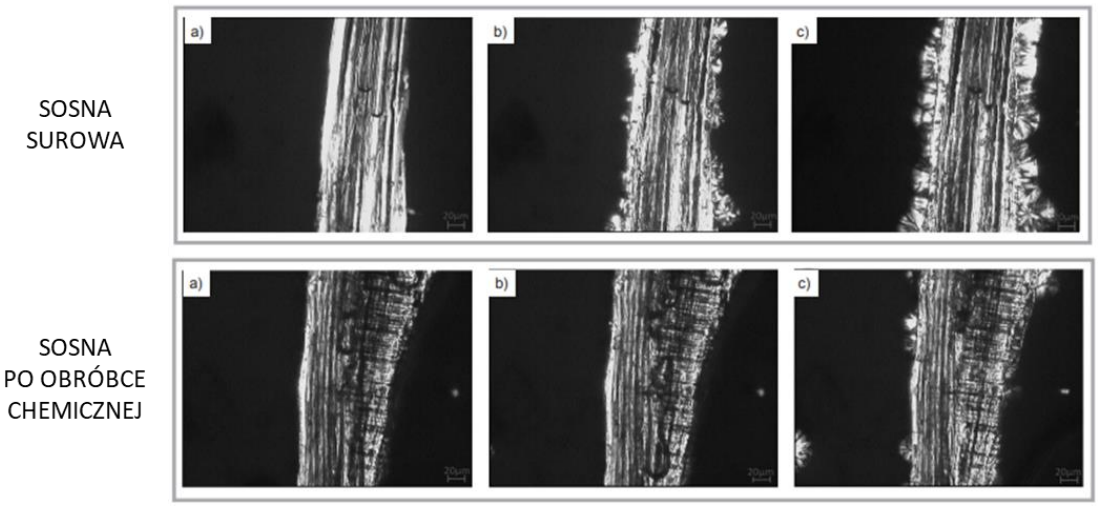
Podczas interpretacji wyników **publikacji P1** powstało pytanie - w jaki sposób składniki napełniacza drzewnego (celuloza i hemiceluloza) wpływają na zmiany w aktywności nukleacyjnej? Postanowiono więc wykonać dodatkowe badania i zweryfikować nowo postawioną hipotezę, która ukształtowała się w trakcie analizowania wyników: aktywność nukleacyjna napełniaczy lignocelulozowych jest uzależniona od zawartości i struktury dwóch polisacharydów: celulozy i hemicelulozy, która ulega zmianie w wyniku przeprowadzonej obróbki termicznej.

Surowe drewno sosnowe poddano kontrolowanej obróbce chemicznej w celu uzyskania zmiennych zawartości celulozy i hemicelulozy w drewnie. Działanie to pozwoliło na analizę wpływu tych komponentów na przebieg procesu nukleacji polipropylenu. Wyniki te były przedmiotem **publikacji P2.** Proces kontrolowanej obróbki chemicznej drewna spowodował zmiany jego składu chemicznego. Oznaczenie ilościowe poszczególnych cukrów prostych pochodzących od celulozy i hemicelulozy z próbek przed i po obróbce zostało wykonane metodą chromatografii gazowej. Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 4., wykazano, że proces kontrolowanej obróbki drewna spowodował ponad dwukrotne obniżenie zawartości glukozy pochodzącej od celulozy (w stosunku do drewna surowego). Uzyskane wyniki sugerują, że kontrolowany proces obróbki napełniaczy lignocelulozowych był odpowiedzialny za częściową degradację molekularną celulozy zawartej w drewnie, w wyniku rozbicia wiązania 1,4-glikozydowego. W konsekwencji w próbkach mogła znajdować się celuloza o niższym stopniu polimeryzacji, co w konsekwencji mogło skutkować niższą zawartością glukozy pochodzącej z celulozy w próbkach po obróbce chemicznej.

Tabela 4. Wybrane wyniki właściwości fizykochemicznych drewna sosnowego przed i po obróbce chemicznej.

	Zawartość glukozy pochodzącej z celulozy [mg/g]	**Zawartość glukozy pochodzącej z hemicelulozy [mg/g]**	**Stopień krystaliczności [%]**	**Szybkość wzrostu warstwy transkrystalicznej [µm/min]**
Sosna surowa	171	25	65	6,0
Sosna po obróbce chemicznej	84	52	48	1,5

Otrzymane wyniki składu chemicznego drewna zestawiono z rezultatami badań strukturalnych oraz mikroskopowych. Zauważono, że drewno poddane obróbce, zawierające celulozę o mniejszym stopniu polimeryzacji (częściowo zdegradowane), charakteryzuje się zdecydowanie niższą zawartością fazy krystalicznej (48%) w porównaniu do próbek niemodyfikowanych (65%). Badania mikroskopowe wykazały, że kontrolowana obróbka drewna powoduje znaczące obniżenie aktywności nukleacyjnej napełniaczy (rysunek 22). Tworzenie struktur transkrystalicznych TCL było możliwe jedynie dla kompozytów zawierających nie zmodyfikowany napełniacz lignocelulozowy o dużej zawartości glukozy, pochodzącej z celulozy. Zmniejszenie zawartości tego cukru prostego w drewnie, będące efektem depolimeryzacji celulozy, wiązało się ze zmniejszeniem szybkości tworzenia warstw transkrystalicznych (z 6,0 do 1,5 µm/min), uzyskaniem mniejszej gęstości zarodkowania oraz dużych wartości czasu indukcji krystalizacji.



Rysunek 22. Krystalizacja PP w obecności napełniaczy lignocelulozowych przy różnych czasach krystalizacji: a) 0 min, b) 3 min, c) 6 min

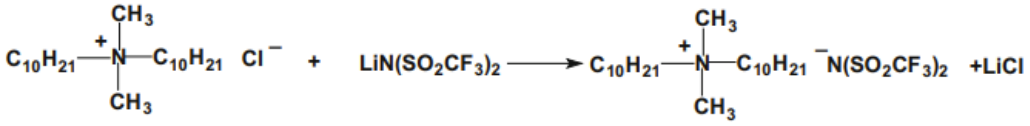
Podsumowując, **w publikacji P2 dowiedziono, że aktywność nukleacyjna napełniaczy lignocelulozowych jest ściśle związana ze strukturą i składem chemicznym drewna.** Uzyskanie wysokiej zdolności zarodkowania w procesie krystalizacji PP zależy od dużej zawartości celulozy o odmianie polimorficznej I oraz od dużej wartości stopnia krystaliczności. Co więcej, w obu przedstawionych pracach wykazano, że poprzez odpowiednie dobranie warunków procesu modyfikacji termicznej drewna można dokładnie sterować zawartością oraz strukturą nadcząsteczkową celulozy. Zagadnienie to jest niezwykle ważne, gdyż, jak wykazano w rozdziale 6.1.2, opisane zależności mają istotny wpływ na finalne właściwości użytkowe kompozytów.

6.2. Badania nad kompozytami zawierającymi drewno modyfikowane chemicznie z użyciem cieczy jonowych (II nurt badawczy)

W ramach drugiego nurtu badawczego otrzymano materiały kompozytowe zawierające drewno poddane obróbce chemicznej z użyciem specjalnie zaprojektowanych i zsyntezowanych cieczy jonowych. Po raz pierwszy do modyfikacji drewna zastosowano ciecze jonowe, które zawierały grupy funkcyjne zdolne do reakcji chemicznej z napełniaczem. Należy również podkreślić, że w czasie procesu modyfikacji drewna znacznie ograniczono zużycie rozpuszczalnika organicznego. Wyniki przeprowadzonych badań były przedmiotem **publikacji P3 i P4**.

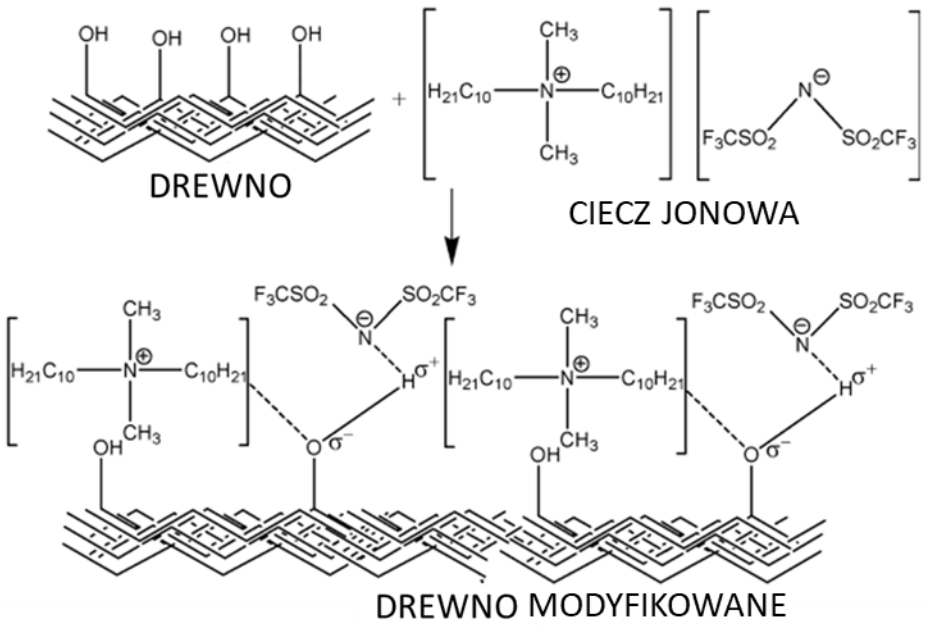
6.2.1. Synteza i modyfikacja napełniaczy lignocelulozowych z użyciem cieczy jonowych zawierające podstawniki decylowe

Prace nad chemiczną modyfikacją napełniaczy lignocelulozowych rozpoczęto od syntezy amoniowej cieczy jonowej zawierającej dwa długie decylowe podstawniki alkilowe (C_{10}). Zostały one wprowadzone do struktury cieczy jonowej, aby po modyfikacji drewna poprawić jego oddziaływanie z łańcuchami matrycy polimerowej. Schemat reakcji syntezy (bis(trifluorometylosulfonylo)imidu didecylodimetyloamoniowego) (**IL0**) przedstawiono na rysunku 23.



Rysunek 23. Schemat reakcji otrzymywania bis(trifluorometylosulfonylo)imidu didecylodimetyloamoniowego

Drewno po obróbce chemicznej zostało poddane szeregowi badań w celu określenia skuteczności procesu modyfikacji. Na podstawie badań FTIR wykazano, że podczas reakcji doszło do interakcji pomiędzy grupami hydroksylowymi celulozy obecnymi w drewnie a cieczą jonową (rysunek 24). Zaproponowany mechanizm był przedmiotem **publikacji P3** i odgrywał kluczową rolę podczas dalszej interpretacji badań.



Rysunek 24. Mechanizm reakcji pomiędzy zsyntezowaną cieczą jonową a grupami hydroksylowymi drewna, zaproponowany w publikacji P1

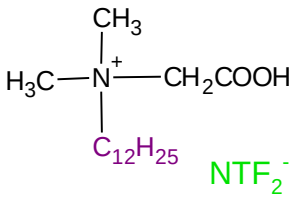
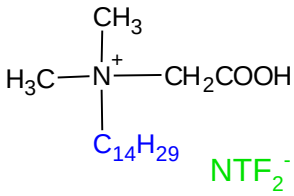
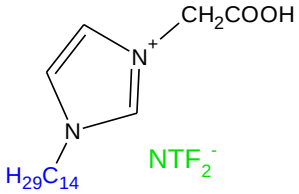
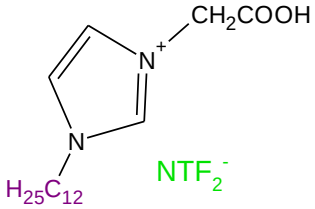
W dalszej części pracy zbadano właściwości fizykochemiczne uzyskanych napełniaczy. Zauważono, że modyfikacja spowodowała zmiany w strukturze nadcząsteczkowej napełniaczy. Zawartość fazy krystalicznej w drewnie obniżyła się z 64% do 48% w stosunku do drewna niemodyfikowanego. Zjawisko to było związane z częściowym rozerwaniem międzycząsteczkowych i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w obszarach krystalicznych celulozy, które wynikały z interakcji cieczy jonowej z drewnem. Tak otrzymane napełniacze lignocelulozowe stanowiły komponent do otrzymania nowatorskich materiałów kompozytowych.

6.2.2. Synteza i modyfikacja napełniaczy lignocelulozowych z użyciem cieczy jonowych zawierających karboksylowe grupy funkcyjne

Bardzo obiecujące wyniki badań nad modyfikacją drewna cieczami jonowymi przyczyniły się do kontynuacji badań w ramach tego nurtu badawczego. W kolejnym etapie zsyntezowano cztery kolejne ciecze jonowe różniące się między sobą budową organicznego kationu. Zaprojektowano i otrzymano związki zawierające amoniowe i imidazoliowe kationy o różnej długości podstawnika alkilowego (C12 i C14). Ponadto w strukturę cieczy jonowych wprowadzono karboksylowe grupy funkcyjne (-COOH),

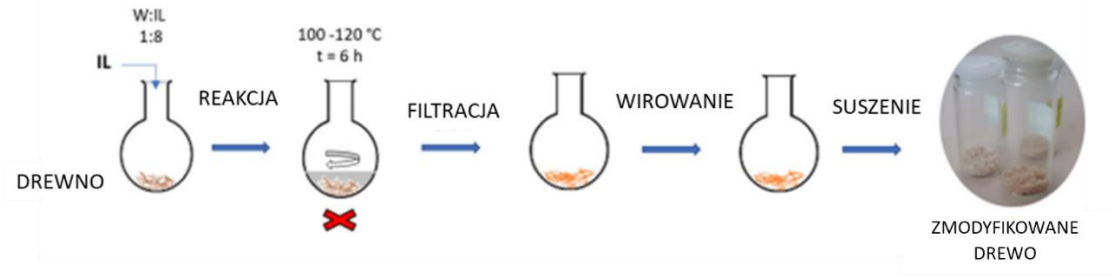
zdolne do reakcji z hydroksylowymi grupami obecnymi w drewnie. Otrzymane wyniki były przedmiotem **publikacji P4**. Wzory chemiczne oraz oznaczenia poszczególnych związków zaprezentowano w tabeli 5.

Tabela 5. Oznaczenia, nazwy oraz wzory chemiczne zsyntezowanych cieczy jonowych.

Symbol	Nazwa	Wzór
IL1	N-dodecylo-N-karboksymetylo-N,N-dimetylo**amoniowy** bis(trifluorometylosulfonylo)imid	
IL2	N-tetradecylo-N-karboksymetylo-N,N-dimetylo**amoniowy** bis(trifluorometylosulfonylo)imid	
IL3	1-karboksymetylo-3-tetradecylo**imidazoliowy** bis(trifluorometylosulfonylo)imid	
IL4	1-karboksymetylo-3-dodecylo**imidazoliowy** bis(trifluorometylosulfonylo)imid	

W celu potwierdzenia budowy chemicznej oraz zbadania czystości nowo zsyntetyzowanych cieczy jonowych przeprowadzono analizy ^{1}HNMR i ^{13}CNMR. Opis otrzymanych widm zaprezentowano w **publikacji P4.**

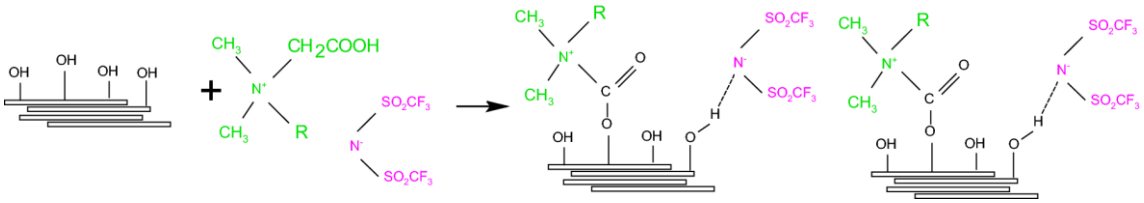
W kolejnym etapie przeprowadzono modyfikacje napełniacza lignocelulozowego z użyciem nowych cieczy jonowych. Schemat postępowania przedstawiono na rysunku 25.



Rysunek 25. Schemat reakcji modyfikacji drewna z użyciem cieczy jonowych

Zauważono, że modyfikacja powoduje zarówno zmiany chemiczne, jak i fizyczne drewna. Zastosowanie wszystkich cieczy jonowych w obróbce napełniaczy spowodowało zmniejszenie zawartości fazy krystalicznej w drewnie (Xc). Obniżenie tego parametru było szczególnie zauważalne w przypadku stosowania soli amoniowych, dla których uzyskano stopień krystaliczności na poziomie 30–38%. Drewno modyfikowane solami imidazoliowymi charakteryzowało się wyższymi wartościami krystaliczności (ok. 42–43%) niż to modyfikowane kationem amoniowym. Badania rentgenowskie nie wykazały istotnego wpływu długości łańcucha alkilowego na zawartość fazy krystalicznej modyfikowanych napełniaczy lignocelulozowych.

Obniżenie zawartości fazy krystalicznej próbek po modyfikacji można wytłumaczyć, jak w poprzednim podrozdziale, zmianami zachodzącymi w oddziaływaniach międzycząsteczkowych celulozy. Warto jednak zauważyć, że w tym przypadku uzyskano znacznie większe obniżenie wartości Xc, co może być skutkiem tworzenia się wiązań kowalencyjnych pomiędzy drewnem i modyfikatorem (rysunek 26).



Rysunek 26. Mechanizm reakcji drewna z cieczami jonowymi IL1-IL4 zaproponowany w publikacji P4

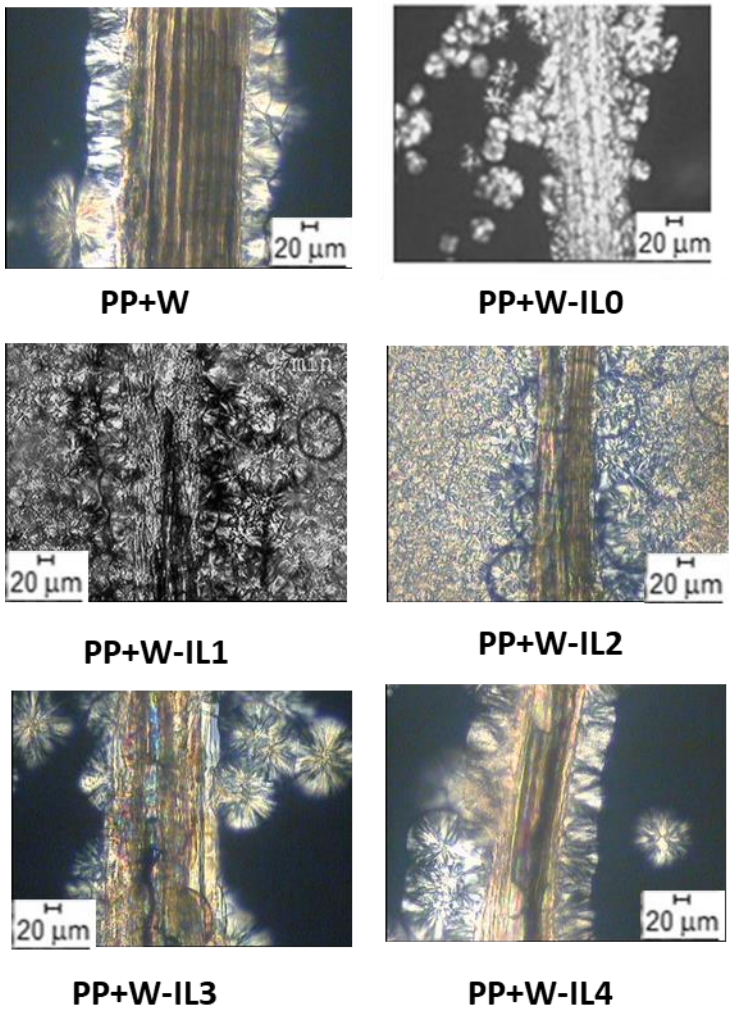
W dalszej części pracy podjęto badania nad określeniem wpływu modyfikacji chemicznej napełniacza na właściwości kompozytów WPC. Należy podkreślić, że **do tej**

pory nie stosowano obróbki drewna za pomocą cieczy jonowej w celu zwiększenia adhezji materiałów kompozytowych typu WPC.

6.2.3. Struktura i właściwości kompozytów WPC zawierających drewno zmodyfikowane cieczami jonowymi

Materiały kompozytowe zawierające 40% surowego lub zmodyfikowanego sosnowego napełniacza lignocelulozowego otrzymano w procesie dwuetapowym, zgodnie z opisem zawartym w **publikacjach P3 i P4**. Uzyskane próbki poddano następnie szeregowi badań, w tym: analizie XRD, badaniom mikroskopowym, badaniom kalorymetrycznym (DSC) oraz testom mechanicznym, mającym na celu zdefiniowanie ich właściwości fizykochemicznych. Kluczowym aspektem było określenie wpływu modyfikacji napełniacza drzewnego na strukturę nadmolekularną i przemiany fazowe matrycy polimerowej. Zagadnienie to jest niezwykle istotne, gdyż aktywność nukleacyjna napełniacza decyduje o właściwościach mechanicznych kompozytów, a poprzez jej zmianę można sterować finalnymi właściwościami materiałów. Wybrane wyniki przedstawiono w niniejszym rozdziale.

Na rysunku 27 przedstawiono wybrane zdjęcia PLM otrzymane podczas badań krystalizacji PP w obecności różnych napełniaczy lignocelulozowych. Uzyskane obrazy ujawniły zróżnicowanie w przebiegu procesu krystalizacji, co świadczy o znaczącym wpływie rodzaju zastosowanej modyfikacji napełniacza lignocelulozowego. We wszystkich próbkach zaobserwowano powstawanie struktur transkrystalicznych matrycy polipropylenowej, jednakże z różną efektywnością. W każdym układzie zarodkowanie zachodziło preferencyjnie prostopadle do powierzchni napełniacza lignocelulozowego, aczkolwiek w przypadku kompozytów zawierających drewno modyfikowane cieczami amoniowymi IL1 oraz IL2 zaobserwowano jednoczesne tworzenie się struktury drobnosferolitycznej w matrycy polimerowej. Można jednak zauważyć, że największą efektywność tworzenia struktur transkrystalicznych na granicy faz osiągnięto w przypadku układów zawierających drewno zmodyfikowane imidazoliową cieczą jonową IL4. Wprowadzenie tego napełniacza do matrycy skutkowało uzyskaniem bardzo wysokiej aktywności nukleacyjnej powierzchni drewna, co przejawiało się dużą gęstością powstających zarodków.



Rysunek 27 Zdjęcia PLM krystalizacji PP w obecności drewna niemodyfikowanego oraz drewna poddanego modyfikacjom chemicznym z użyciem cieczy jonowych

W celu lepszego zrozumienia otrzymanych zależności przeprowadzono badania kalorymetryczne DSC i określono podstawowe parametry kinetyczne procesu krystalizacji PP. Wyniki zebrano w tabeli 6.

Tabela 6. Parametry procesu krystalizacji PP w obecności napełniaczy lignocelulozowych.

	Temperatura krystalizacji Tc [°C]	**Czas połówkowy $t_{0,5}$ [min]**
PP	114,2	3,5
PP-W	115,4	2,4
PP-W-IL0	116,0	2,1
PP-W-IL1	115,0	2,4
PP-W-IL2	115,5	2,5
PP-W-IL3	115,7	2,3
PP-W-IL4	120,8	2,2

Zauważono, że modyfikacja drewna cieczami jonowymi od IL0 do IL3 nie miała znaczącego wpływu na temperaturę krystalizacji oraz czas połówkowy krystalizacji PP. Uzyskane wartości były zbliżone do kompozytów zawierających drewno surowe. Jednakże należy podkreślić, że wszystkie uzyskane wartości Tc były wyższe w porównaniu do nienapełnionej matrycy. Dla tych próbek zauważono też skrócenie czasu połówkowego krystalizacji. Najwyższą wartość temperatury krystalizacji oraz najkrótszy $t_{0,5}$ uzyskano w przypadku obróbki drewna z użyciem imidazoliowej cieczy jonową IL4.

Otrzymane wyniki analizy kalorymetrycznej doskonale uzupełniają badania mikroskopowe. Układy kompozytowe charakteryzujące się najwyższą temperaturą krystalizacji i krótkim czasem połówkowym krystalizacji (PP-W-IL4) wykazywały największą zdolność do generowania transkrystalicznej warstwy TCL. W niniejszej pracy wykazano, że dobór odpowiedniej struktury modyfikatora może przyczynić się do zwiększenia aktywności zarodkowania, co jest niezwykle istotne w kontekście uzyskania dobrej adhezji międzyfazowej. Efekt poprawy zdolności nukleacyjnej może być wynikiem lepszego dopasowania struktury krystalicznej celulozy sfunkcjonalizowanej cieczą jonową do łańcuchów polipropylenu.

W dalszej części pracy, w celu skorelowania wpływu zmiany aktywności nukleacyjnych napełniaczy na finalne właściwości materiałów, przeprowadzono badania

strukturalne oraz mechaniczne otrzymanych materiałów kompozytowych. Wybrane wyniki zebrano w tabeli 7.

Tabela 7. Wybrane wyniki badań właściwości fizykochemicznych kompozytów WPC.

	kβ [%]	**Wytrzymałość przy rozciąganiu [MPa]**	**Moduł Younga [GPa]**	**Wydłużenie przy zerwaniu [%]**	**Udarność [kJ/m^2]**
PP	9	30,1 ± 0,18	1,3 ± 0,12	406 ± 18,4	54,1 ± 0,58
PP-W	25	33,6 ± 0,31	2,3 ± 0,11	3,7 ± 0,62	21,7 ± 1,08
PP-W-IL0	8	38,6 ±0,19	2,6 ± 0,13	9,4 ± 0,11	29,7 ± 1,89
PP-W-IL1	20	32,9 ± 0,41	2,1 ± 0,06	7,1 ± 0,32	25,4± 0,38
PP-W-IL2	23	34,3 ± 0,32	2,4 ± 0,08	6,8 ± 0,24	26,1 ± 0,47
PP-W-IL3	34	36,4 ± 0,28	2,3 ± 0,12	4,6 ± 0,35	22,7 ± 0,63
PP-W-IL4	39	39,3 ± 0,36	2,5 ± 0,11	12,4 ± 0,41	32,1 ± 0,41

Badania strukturalne XRD wykazały, że wprowadzenie zmodyfikowanych napełniaczy lignocelulozowych do matrycy polimerowej powoduje zmianę w kształtowaniu jej struktury nadmolekularnej. Dla wszystkich układów kompozytowych zauważono tworzenie się dwóch odmian polimorficznych PP - alfa oraz beta - jednakże z różną wydajnością. Otrzymane wyniki bardzo dobrze korelowały z wcześniej wyznaczonymi parametrami krystalizacji. Największą efektywność tworzenia odmiany β-PP zaobserwowano dla układu PP-W-IL4, dla którego odnotowano najwyższe wartości Tc oraz największą zdolność tworzenia warstwy TCL. Co ciekawe, w przypadku kompozytów zawierających drewno modyfikowane cieczą jonową bez dodatkowych grup funkcyjnych (IL0) stwierdzono zawartość fazy β-PP porównywalną do wartości nienapełnionej matrycy.

Otrzymane wyniki zestawiono z wynikami badań mechanicznych. Zauważono, że właściwości wytrzymałościowe kompozytów WPC zależą ściśle od struktury wprowadzonego napełniacza lignocelulozowego. Przeprowadzone badania dowiodły, że wszystkie układy kompozytowe charakteryzowały się lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi na rozciąganie oraz wyższymi wartościami modułu Younga

w porównaniu z nienapełniona matrycą. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano w przypadku modyfikacji drewna imidazoliową cieczą jonową o krótszym podstawniku alkilowym (IL4) oraz, co ciekawe, cieczą jonową bez grupy funkcyjnej (IL0). W porównaniu z kompozytami z drewnem surowym, takie modyfikacje spowodowały zwiększenie wartości wszystkich parametrów, m.in. modułu Younga odpowiednio dla IL4 i IL0 2,51 i 2,63 GPa. Podobne zależności uzyskano w badaniach udarności i wydłużenia przy zerwaniu. Zdecydowanie wyróżniające się wyniki zaobserwowano dla kompozytów zawierających drewno poddane działaniu imidazoliowej cieczy jonowej IL4. Osiągnięcie wysokiej elastyczności i udarności tych układów można tłumaczyć dużą zawartością formy β-PP, która według literatury charakteryzuje się znacznie większą wartością tych parametrów niż forma α.

Reasumując, w tym rozdziale przedstawiono możliwość zastosowania nowo zsyntetyzowanych cieczy jonowych w procesie hydrofobizacji powierzchni napełniaczy lignocelulozowych oraz określono wpływ modyfikacji na właściwości fizykochemiczne WPC. W przedstawionych pracach wykazano, że możliwe jest zaprojektowanie cieczy jonowej zawierającej długie podstawniki alkilowe lub reaktywną grupę funkcyjną zdolną do oddziaływania z grupami hydroksylowymi cząsteczek celulozy, czego efektem będzie uzyskanie materiałów kompozytowych o określonej strukturze nadcząsteczkowej, dużej aktywności zarodkowania oraz dobrych właściwościach wytrzymałościowych. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano w przypadku kompozytów zawierających drewno zmodyfikowane imidazoliową cieczą jonową IL4.

Należy również podkreślić, że **po raz pierwszy zaprezentowano możliwość funkcjonalizacji materiału lignocelulozowego za pomocą innowacyjnych cieczy jonowych, przy maksymalnym ograniczeniu stosowania rozpuszczalników organicznych**.

6.3. Badania nad otrzymywaniem kompozytów WPC zawierających napełniacz modyfikowany innowacyjnymi preparatami propolisowo-silanowymi (III nurt badawczy)

Kompozyty polimerowe z odnawialnymi napełniaczami lignocelulozowymi, pomimo wielu zalet, są podatne na działanie drobnoustrojów, co stanowi duże ograniczenie w ich zastosowaniach zewnętrznych. W ramach ostatniego nurtu badawczego dysertacji prowadzono prace nad otrzymaniem kompozytów WPC z napełniaczem drzewnym poddanym modyfikacji z użyciem ekstraktu z propolisu oraz innowacyjnych preparatów propolisowo-silanowych. Zastosowane modyfikatory hybrydowe pozwoliły zwiększyć odporność na atak grzybów, a jednocześnie zapewnić dobrą adhezję międzyfazową. Jak dotąd ekstrakty z propolisu oraz dwufunkcyjne hybrydowe układy propolisowo-silanowe nie były stosowane jako modyfikatory drewna w procesie otrzymywania materiałów kompozytowych typu WPC. W ramach pracy dokonano również analizy wpływu modyfikacji drewna związkami propolisowo-silanowymi na strukturę oraz właściwości termiczne i mechaniczne kompozytów WPC. Uzyskane wyniki badań były przedmiotem **publikacji P5 i P6.**

6.3.1. Modyfikacja drewna ekstraktem propolisu oraz preparatami propolisowo-silanowymi

Proces modyfikacji napełniacza lignocelulozowego rozpoczęto od przygotowania systemów propolisowo-silanowych. Uzyskano trzy układy, które następnie zastosowano jako czynniki impregnujące drewno (tabela 8). Skuteczność reakcji potwierdzono badaniami FTIR oraz metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS). Wyniki przedstawiono w **publikacji P5**.

Tabela 8. Układy modyfikujące zawierające ekstrakt z propolisu.

Symbol	Oznaczenie	Opis
P	EEP	ekstrakt propolisu
PTO	EEP-TEOS/OTEOS	ekstrakt propolisu + ortokrzemian tetraetylu/ oktylotrietoksysilan
PTV	EEP-TEOS/VTMOS	ekstrakt propolisu + ortokrzemian tetraetylu/ winylotrimetoksysilan

Otrzymane próbki napełniacza po obróbce chemicznej poddano szeregowi badań fizykochemicznych w celu oceny wpływu zastosowanej modyfikacji na strukturę oraz właściwości biologiczne drewna sosnowego. Wybrane wyniki zebrano w tabelach 9 i 10.

Tabela 9. Stopień krystaliczności napełniaczy lignocelulozowych.

	Xc [%]
W	50
W-P	56
W-PTO	60
W-PTV	59

Badania XRD dowiodły, że modyfikacja zastosowanymi układami wpływa na strukturę nadcząsteczkową materiału lignocelulozowego i odpowiada za zwiększenie jego krystaliczności (w porównaniu do drewna surowego). Największe wartości Xc uzyskano dla próbek poddanych obróbce systemami zawierającymi propolis i silany (PTO oraz PTV). Zwiększenie zawartości fazy krystalicznej mogło wynikać, z jednej strony, ze zmiany struktury drewna wywołanej modyfikacją oraz z drugiej strony, z obecności w układzie modyfikującym etanolu. Związek ten, który zastosowano jako rozpuszczalnik propolisu, był odpowiedzialny za wymywanie z drewna związków małocząsteczkowych oraz substancji amorficznych, co mogło wpłynąć na zwiększenie stopnia krystaliczności napełniaczy.

Niezwykle istotną częścią pracy były badania mykologiczne próbek drewna. Zmodyfikowane napełniacze lignocelulozowe oceniono pod kątem odporności na szczepy grzybów: *Aspergillus niger, Chaetomium globosum, Penicillium funiculosum, Paecilomyces variotii, Trichoderma virens* oraz *Ulocladium atrum* (tabela 9). Metodyka oraz szczegółowe wyniki badań zostały opisane w publikacji P5.

Tabela 10. Wyniki badań mykologicznych modyfikowanych napełniaczy lignocelulozowych.

	W/P	W/PTO	W/PTV	PRÓBA KONTROLNA
A. niger	0	0	0	2
Ch. globosum	1	0	0	2
P. funiculosum	0	0	0	2
P. variotii	1	0	0	2
T. virens	0	0	0	2
U. atrum	0	0	0	2

Oznaczenia: 0 - brak oznak wzrostu grzybni na próbce, 1 - mniej niż 33% powierzchni próbki skolonizowanej przez badaną grzybnię, 2 - ponad 66% powierzchni próbki skolonizowane przez badaną grzybnię.

Drewno zmodyfikowane ekstraktem z propolisu wykazywało wysoką aktywność przeciwgrzybiczną wobec wszystkich badanych szczepów z wyjątkiem *Ch. globosum* i *P. variotii*. W przypadku tych szczepów grzybów zaobserwowano częściowe pokrycie powierzchni drewna grzybnią (≤33%). Co ciekawe, próbki impregnowane preparatami propolisowo-silanowymi (PTO i PTV) wykazywały wyższą aktywność wobec wszystkich badanych grzybów w porównaniu z drewnem traktowanym samym ekstraktem z propolisu. Zależność tą można wytłumaczyć synergistycznym działaniem propolisu oraz związków silanowych. Warto podkreślić, że dla próbek poddanych działaniu układów hybrydowych zaobserwowano również wyższe wartości stopnia krystaliczności.

6.3.2. Otrzymywanie i charakterystyka fizykochemiczna materiałów kompozytowych zawierających napełniacze zmodyfikowane ekstraktem propolisu oraz związkami propolisowo-silanowymi

Wyniki badań właściwości biologicznych drewna impregnowanego ekstraktem propolisowym oraz preparatami propolisowo-silanowymi okazały się bardzo obiecujące w kontekście wykorzystania tych materiałów jako napełniaczy w kompozytach typu WPC. Zaproponowana metoda stanowiła interesującą alternatywę do obecnie stosowanych metod modyfikacji drewna. W kolejnym etapie badań otrzymano materiały kompozytowe. Schemat prac przedstawiono na rysunku 28.

Rysunek 28. Schemat otrzymywania materiałów kompozytowych typu WPC

Badania właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów kompozytowych zostały podzielone na dwa etapy. Celem pierwszej części było określenie wpływu przeprowadzonej reakcji modyfikacji napełniaczy na strukturę i właściwości fizyczne kompozytów (**publikacja P5**). W drugim etapie próbki poddano dodatkowo badaniom przyspieszonego starzenia. W konsekwencji uzyskano szeroką charakterystykę tych innowacyjnych materiałów, która pozwoliła na znalezienie najbardziej efektywnego i wielofunkcyjnego układu modyfikującego (**publikacja P6**). Istotne okazały się również badania aktywności nukleacyjnej napełniaczy, która jak już wcześniej wspomniano, wiąże się bezpośrednio z możliwością kontrolowania właściwości mechanicznych. Poszczególne wyniki omówiono w kolejnych podrozdziałach.

6.3.3. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych kompozytów WPC niepoddanych badaniom starzeniowym

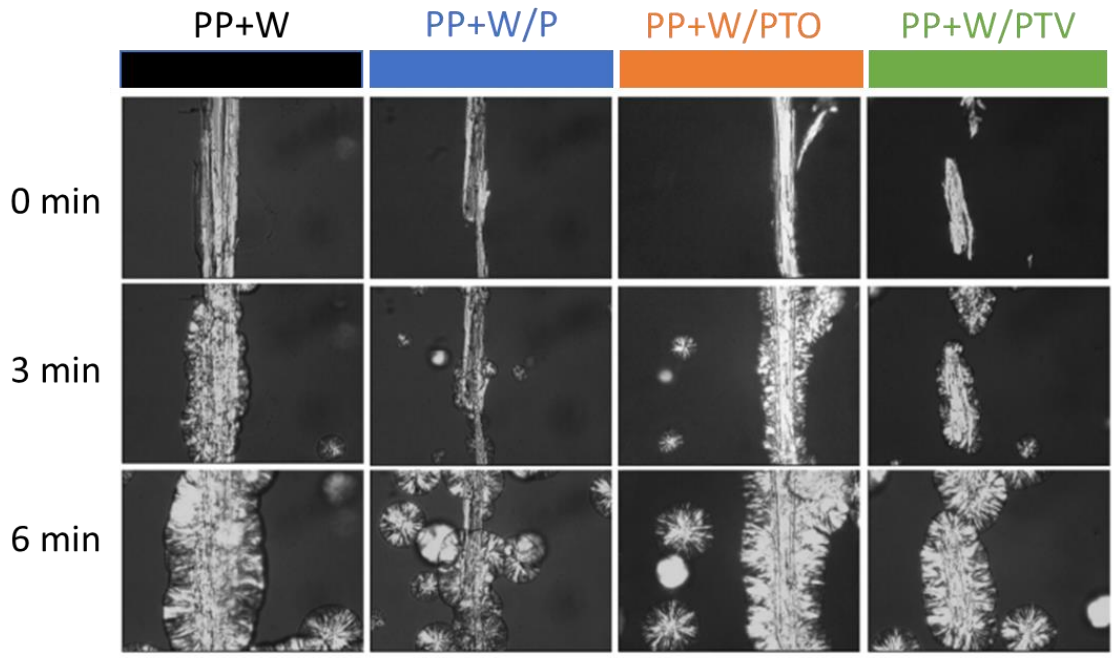
Badania kompozytów rozpoczęto od przeprowadzenia analizy termicznej DSC. Otrzymane wartości temperatury krystalizacji PP oraz czasów połówkowych przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Wybrane parametry krystalizacji PP oraz jego kompozytów.

	Tc [°C]	**$t_{0,5}$ [min]**
PP	113,0	2,7
PP+W	115,0	1,9
PP+W/P	113,5	2,4
PP+W/PTO	122,5	1,5
PP+W/PTV	119,5	1,7

Zauważono, że wprowadzenie drewna surowego, jak również modyfikowanego do polipropylenu powoduje wzrost temperatury krystalizacji w porównaniu z matrycą polimerową. Ponadto, modyfikacja układami hybrydowymi PTO oraz PTV spowodowała znaczny wzrost Tc, powyżej wartości zanotowanych dla kompozytów z drewnem surowym. Analogiczne zależności występowały w przypadku wyznaczonych czasów połówkowych krystalizacji. Najniższą, a więc najkorzystniejszą, wartością charakteryzowała się ponownie próbka materiału zawierającego napełniacz zmodyfikowany systemem PTO. Otrzymane wyniki świadczą o wysokiej aktywności nukleującej tego napełniacza w procesie krystalizacji polipropylenu.

W celu potwierdzenia zmian zdolności zarodkujących napełniaczy lignocelulozowych przeprowadzono badania mikroskopowe w świetle spolaryzowanym. Wybrane zdjęcia PLM procesu krystalizacji w obecności różnych próbek drewna przedstawiono na rysunku 29.



Rysunek 29. Zdjęcia PLM procesu krystalizacji PP w obecności różnych napełniaczy lignocelulozowych, zarejestrowane w czasie: 0, 3 i 6 min w temperaturze 136 °C

Zauważono, że zastosowanie wszystkich napełniaczy jest odpowiedzialne za powstawanie struktury transkrystalicznej TCL na ich powierzchni, jednakże z różną efektywnością. Największą gęstość sferolitów zarejestrowano w przypadku układu zawierającego drewno modyfikowane systemem hybrydowym PTO. Zjawisko to może świadczyć o największej poprawie odziaływań pomiędzy komponentami kompozytu wywołanej przez modyfikacje tym układem hybrydowym. Obróbka drewna wyłącznie ekstraktem propolisu spowodowała natomiast znaczne obniżenie właściwości nukleacyjnych. Było to związane prawdopodobnie z usuwaniem w procesie obróbki, związków niskocząsteczkowych, które mogą pełnić rolę aktywnych zarodków w procesie krystalizacji PP.

Otrzymane zależności doskonale uzupełniają wyniki uzyskane podczas badań DSC. Wykazano, że modyfikacja drewna ekstraktem propolisu oraz hybrydowymi układami propolisowo-silanowymi wpływa na zdolności zarodkujące napełniaczy. Największą aktywnością nukleacyjną – zdolnością do tworzenia warstwy TCL - charakteryzował się napełniacz PTO, dla którego zarejestrowano najwyższą temperaturę krystalizacji oraz najniższy czas połówkowy. Przeprowadzone badania potwierdzają, że

dobór odpowiedniego środka modyfikującego jest niezwykle ważnym kryterium przy wytwarzaniu napełniacza o wysokiej aktywności zarodkowania matrycy.

W dalszej części badań omówiono wpływ zmiany aktywności nukleacyjnej drewna na właściwości mechaniczne kompozytów, które następnie powiązano ze zmianami struktury nadmolekularnej matrycy. Wybrane parametry mechaniczne zebrano w tabeli 12.

Tabela 12. Wyniki badań wytrzymałościowych oraz strukturalnych kompozytów WPC.

	kβ [%]	**Wytrzymałość przy rozciąganiu [MPa]**	**Moduł Younga [GPa]**	**Wydłużenie przy zerwaniu [%]**	**Udarność [kJ/m^2]**
PP + W	28	32,4	2,2	3,7 ± 0,6	21,7 ± 1,1
PP + W/P	23	31,6	2,2	7,1 ± 0,3	25,4± 0,4
PP + W/PTO	38	38,2	2,5	6,8 ± 0,2	26,1 ± 0,5
PP + W/PTV	32	35,9	2,4	4,6 ± 0,4	22,7 ± 0,6

Badania mechaniczne kompozytów wykazały, że obróbka drewna wyłącznie ekstraktem propolisu nie wpływa na wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł sprężystości Younga. Uzyskane wyniki są porównywalne do kompozytów z drewnem surowym. Jednocześnie otrzymane wyniki są zgodne z wcześniejszymi badaniami aktywności nukleacyjnych. Układy te charakteryzowały się najniższą aktywnością zarodkowania w porównaniu z pozostałymi systemami. Najwyższe wartości cech wytrzymałościowych uzyskano dla kompozytów PP+W/PTO. Ponadto wszystkie układy zawierające zmodyfikowane napełniacze odznaczały się lepszą udarnością niż kompozyty z drewnem surowym.

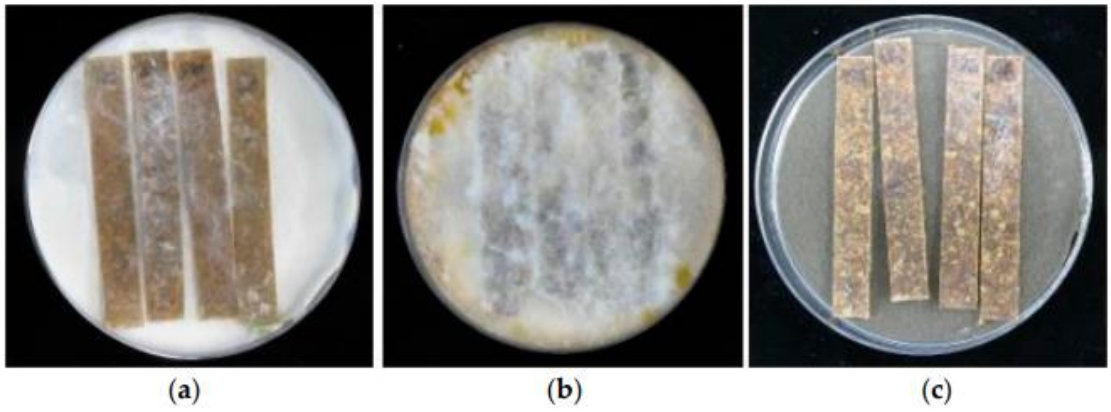
Wyniki badań mechanicznych powiązano z badaniami strukturalnymi. Dla wszystkich materiałów kompozytowych zarejestrowano tworzenie się zarówno formy α, jak i β polipropylenu. Jednakże największą zawartością kβ charakteryzowała się próbka

PP+W/PTO, dla której uzyskano najkorzystniejsze właściwości mechaniczne oraz największą aktywność nukleacyjną.

6.3.4. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych kompozytów WPC poddanych badaniom starzeniowym

W ostatnim etapie badań postanowiono zwrócić szczególną uwagę na odporność uzyskanych materiałów kompozytowych na działanie grzybów w warunkach rzeczywistego użytkowania. Większość produktów otrzymywanych z kompozytów WPC znajduje zastosowanie na zewnątrz, gdzie narażone są one na działanie różnych warunków atmosferycznych. W tym celu wybrano trzy układy (PP-W, PP-W/P, PP-W/PTO), które najpierw poddano badaniom imitującym czynniki zewnętrzne w komorze starzeniowej (promieniowaniu UV oraz wilgoci), a następnie narażono na działanie wybranych szczepów grzybów (*Ch. globosum, C. puteana i C. versicolor*). Ważnym zadaniem było także określenie wpływu promieniowania UV i grzybów na zmiany strukturalne i właściwości użytkowe kompozytów polimerowych. Wyniki badań były przedmiotem **publikacji P6**.

Przeprowadzone badania mykologiczne wykazały istotny wpływ modyfikacji drewna na zwiększenie odporności na grzyby materiałów kompozytowych. Jednakże właściwości przeciwgrzybiczne ściśle zależały od rodzaju szczepu. Wszystkie próbki wykazywały wysoką odporność na grzyby *Ch. globosum*, natomiast aktywność przeciwgrzybiczna kompozytów WPC przeciwko *C. puteana* i *C. versicolor* była nieco mniejsza. Co ciekawe promieniowanie UV nie wpłynęło na odporność materiałów na szczepy *T. versicolor i Ch. globosum*. Najkorzystniejsze wyniki odporności na działanie grzybów uzyskano dla kompozytów zawierających drewno modyfikowane preparatem propolisowo-silanowym (W/PTO). Przykładowe zdjęcia obrazujące działanie poszczególnych grzybów przedstawiono na rysunku 30.



Rysunek 30. Próbki kompozytowe (PP+W/PTO) po starzeniu UV (30 dni) i ekspozycji na: (a) *C. puteana,* (b) *C. versicolor* oraz (c) *Ch. globosum*

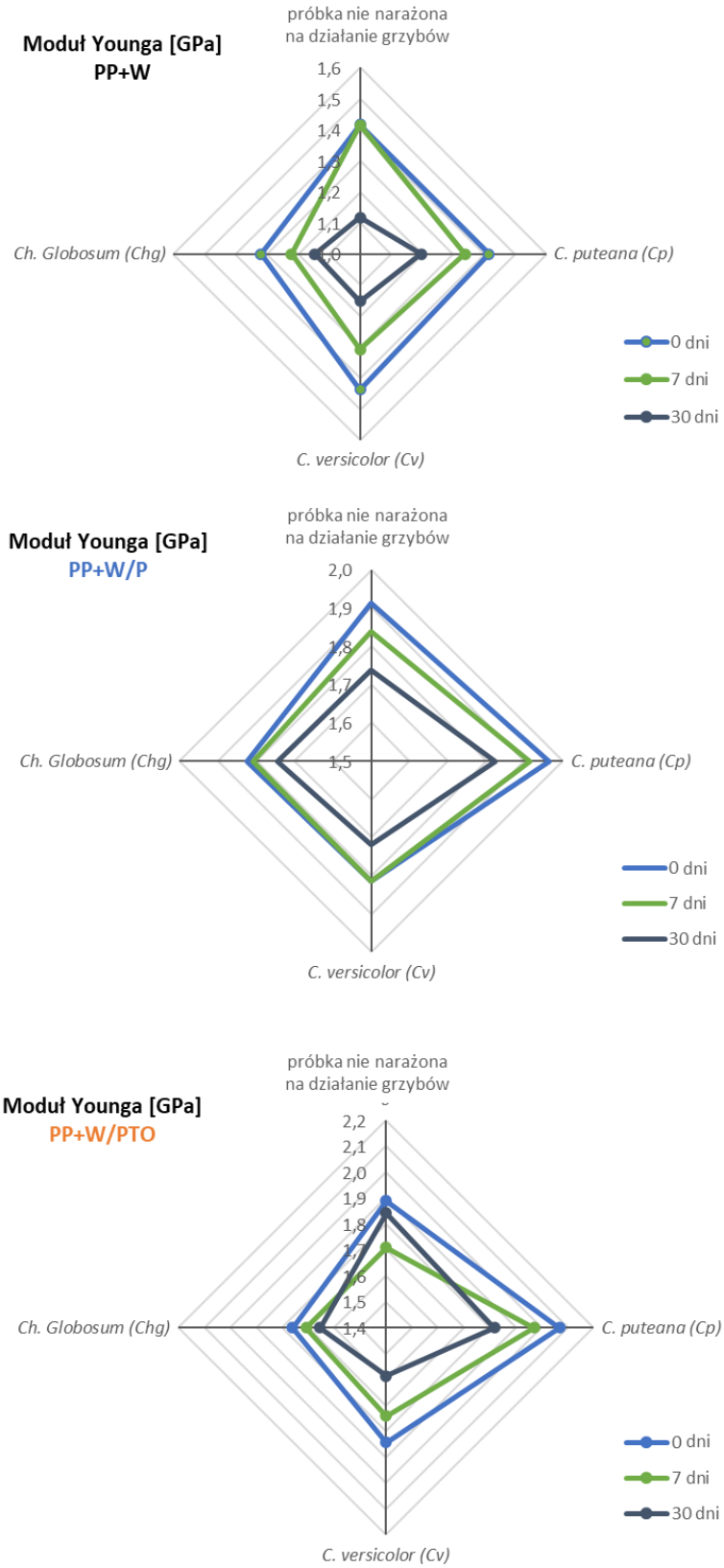
Odporność badanych kompozytów na grzyby została również potwierdzona analizą ATR-FTIR. Na widmach zaobserwowano niewielkie zmiany intensywności pasm charakterystycznych dla polisacharydów i ligniny. Ponadto względne intensywności pasm pochodzących od polisacharydów w stosunku do pasm ligniny wskazywały, że działanie badanych grzybów skutkowało obniżeniem stosunku węglowodany/lignina w próbkach WPC. Potwierdza to, że badane szczepy grzybów są zdolne do usuwania składników chemicznych z powierzchni drewna, powodując jego niszczenie. Wyniki te są zgodne z badaniami mykologicznymi próbek samych napełniaczy.

W dalszej części pracy przeprowadzono badania strukturalne techniką XRD oraz określono właściwości fizykochemiczne kompozytów, a uzyskane wyniki były przedmiotem **publikacji P6**.

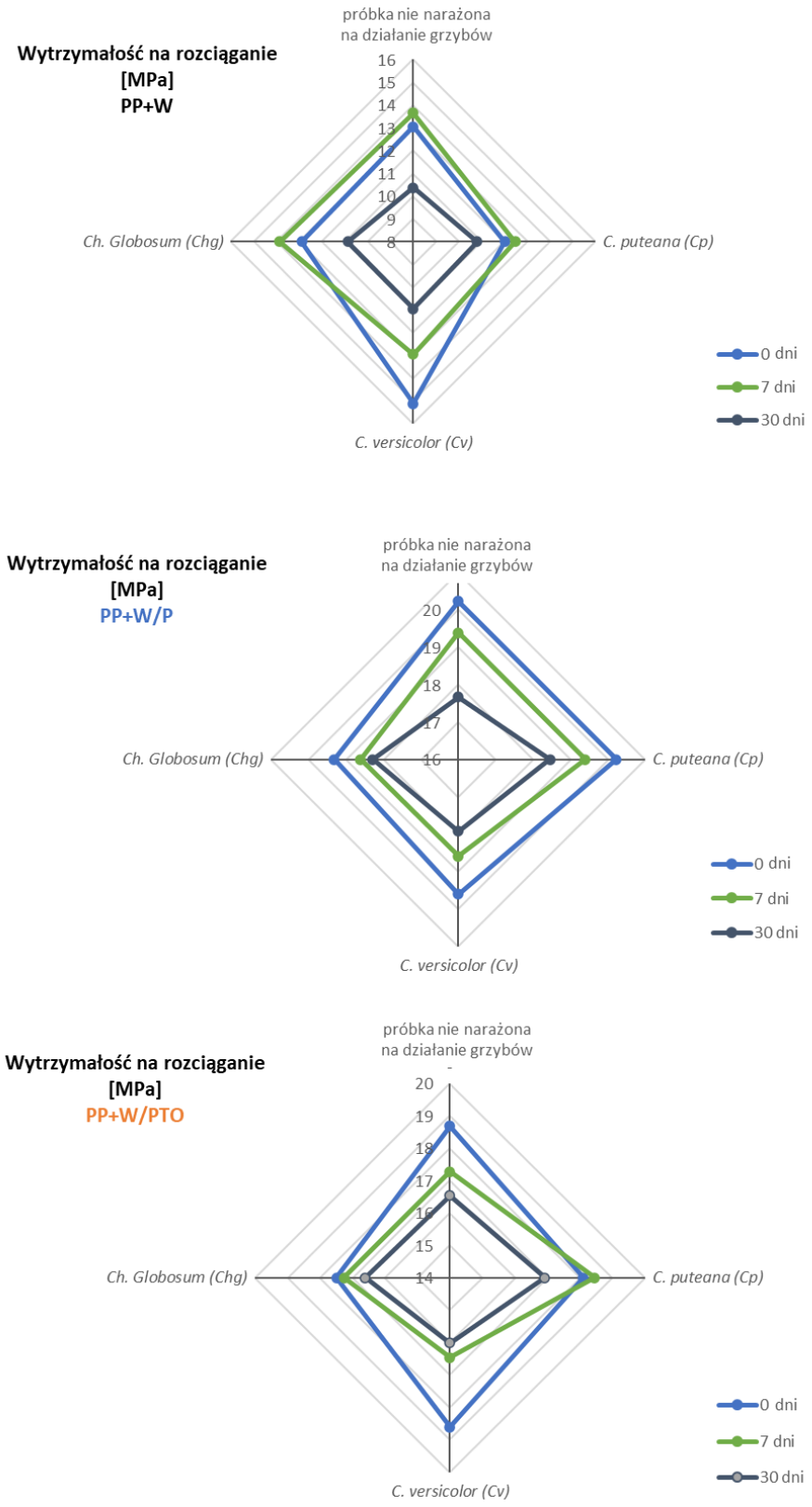
Zarówno promieniowanie UV, jak i działanie grzybów spowodowało zmiany struktury nadcząsteczkowej materiałów WPC. Zauważono zwiększenie zawartości fazy krystalicznej kompozytów. Najbardziej „agresywnym" czynnikiem destrukcyjnym okazało się być promieniowanie UV. Wywoływało ono proces fotodegradacji, który skutkował rozerwaniem wiązań w amorficznej części matrycy, co przekładało się na zwiększenie zawartości fazy krystalicznej. Działanie to prowadziło do „odsłonięcia" cząstek drewna w kompozycie, co zwiększało ich podatność na działanie zarówno UV, jak i grzybów. Analizując wyniki próbek poddanych działaniu obu czynników, obserwuje się więc ich synergistyczny destrukcyjny efekt. Był on jednak hamowany przez

chemiczną modyfikację drewna propolisem oraz silanami. Uzyskane zależności pozwalają na przypuszczenie, że propolis może być stosowany w kompozytach WPC zarówno w postaci filtra UV, jak i środka przeciwgrzybiczego.

W ostatnim etapie badań wykonano badania mechaniczne wszystkich układów kompozytowych poddanych działaniu obu czynników destrukcyjnych. Uzyskane zależności doskonale zilustrowano na rysunkach 31 i 32, na których przedstawiono zmianę wartości poszczególnych parametrów pod wpływem dwóch czynników – promieniowania UV i grzybów.



Rysunek 31. Moduł Younga kompozytów przed i po działaniu promieniowania UV oraz grzybów



Rysunek 32. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów na rozciąganie przed i po działaniu promieniowania UV i grzybów

Zauważono, że parametry wytrzymałościowe kompozytów ulegają pogorszeniu wraz z czasem ekspozycji kompozytów na promieniowanie UV. Największe zmiany właściwości mechanicznych zaobserwowano dla próbek WPC z drewnem surowym (PP+W). Modyfikacja drewna propolisem i silanami wiązała się z większą stabilnością parametrów wytrzymałościowych. Dodatek kolejnego czynnika niszczącego, w postaci grzybów, również spowodował obniżenie właściwości mechanicznych próbek w zależności od rodzaju atakującego grzyba. Próbki WPC wykazały największą podatność na działanie *C. versicolor,* natomiast najmniej agresywnym grzybem okazał się *Ch. globosum*. Destrukcyjny wpływ grzybów na parametry wytrzymałościowe został natomiast znacznie ograniczony w próbkach kompozytowych zawierających drewno impregnowane propolisem (P) oraz hybrydowymi układami propolisowo-silanowymi (PTO).

Dużą rozbieżność wartości YM oraz wytrzymałości na rozciąganie wykazywały kompozyty zawierających drewno surowe (PP+W). Materiały te były bardzo podatne zarówno na działanie grzybów, jak i na promieniowanie UV, a działanie obu tych czynników zwiększyło ich niszczący efekt. W przypadku pozostałych kompozytów – PP+W/P, PP+W/PTO – zauważono działanie hamujące. Efekt ten świadczy o korzystnym działaniu propolisu i silanów w ochronie materiału przed obydwoma czynnikami.

Podsumowując, analiza uzyskanych wyników badań mechanicznych wykazała, że największe pogorszenie właściwości wytrzymałościowych odnotowano dla układów kompozytowych zawierających surowe drewno narażonych zarówno na działanie grzybów, jak i promieniowania UV. Modyfikacja drewna ekstraktem propolisu i układami hybrydowymi propolisowo-silanowymi skutkowała otrzymaniem kompozytów o znacznie większej odporności na działanie obu tych czynników niszczących, o czym świadczy jedynie nieznaczne pogorszenie wybranych parametrów wytrzymałościowych.

Na podstawie wszystkich uzyskanych wyników można stwierdzić, że najbardziej efektywnym czynnikiem modyfikującym drewno w kontekście zahamowania foto- i biodegradacji materiałów WPC, przy jednoczesnej poprawie adhezji komponentów, był hybrydowy system propolisowo – silanowy (PTO). Zaproponowany układ modyfikujący

spełnił rolę skutecznego i ekologicznego stabilizatora UV oraz środka przeciwgrzybiczego. Jednocześnie innowacyjny modyfikator odgrywał istotną rolę w poprawie właściwości nukleacyjnych drewna względem matrycy PP, co decyduje o otrzymaniu dobrych właściwości mechanicznych materiałów kompozytowych. Przeprowadzone badania wykazały, że **możliwe jest sterowanie właściwościami użytkowymi materiału poprzez odpowiednie dobranie i zaprojektowanie wielofunkcyjnego czynnika modyfikującego**.

7. Podsumowanie i wnioski

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej dysertacji pozwoliły na zweryfikowanie postawionej hipotezy oraz zrealizowanie założonego celu badawczego, tj. określenie wpływu modyfikacji napełniacza lignocelulozowego na strukturę nadcząsteczkową i właściwości użytkowe kompozytów polimerowych, a także poznanie zależności pomiędzy aktywnością nukleacyjną napełniacza sterowaną w wyniku prowadzonych modyfikacji a właściwościami fizykochemicznymi kompozytów WPC.

W niniejszej pracy otrzymano materiały kompozytowe zawierające napełniacze lignocelulozowe poddane modyfikacji metodami fizycznymi oraz chemicznymi. Głównym założeniem proponowanych metod modyfikacji było otrzymanie materiałów kompozytowych o właściwościach funkcjonalnych, obejmujących zapewnienie doskonałych cech wytrzymałościowych, zwiększenie bioodporności na grzyby, jak również odporności na działanie promieniowania UV. Jednocześnie projektowane metody modyfikacji powinny ograniczać zużycie toksycznych odczynników organicznych i odpadów. Niezwykle istotnym zadaniem było określenie wpływu przeprowadzonych modyfikacji na strukturę nadmolekularną zarówno napełniacza, jak i materiału kompozytowego. Kluczowe okazało się również określenie relacji pomiędzy zdolnością zarodkującą napełniaczy lignocelulozowych na kształtowanie odmian polimorficznych matrycy polimerowej, które miały bezpośredni wpływ na finalne właściwości użytkowe WPC.

W ramach pierwszego nurtu badawczego przedstawionego w **publikacjach P1** i **P2** otrzymano materiały kompozytowe zawierające drewno poddane modyfikacji termicznej. Wykazano, że **fizyczna metoda obróbki napełniaczy jest niezwykle skuteczna w kontekście poprawy oddziaływań pomiędzy komponentami WPC**. Otrzymane kompozyty charakteryzowały się lepszymi parametrami użytkowymi (m.in. wyższym modułem sprężystości Younga oraz udarnością) w porównaniu do kompozytów z drewnem surowym. Wykazano, że najkorzystniejsze wyniki parametrów wytrzymałościowych uzyskano w przypadku modyfikacji drewna w temperaturze 180 °C. Przeprowadzone badania pozwoliły również na określenie wpływu modyfikacji napełniacza na zmianę jego struktury i budowy chemicznej, którą powiązano z jego właściwościami zarodkującymi względem matrycy PP. Po raz pierwszy wykazano, że **aktywność nukleacyjna jest ściśle powiązana z zawartością krystalicznej formy**

celulozy w drewnie. Niezwykle istotny podczas projektowania procesu był również aspekt ekologiczny, który pozwalał na wyeliminowanie stosowania rozpuszczalników organicznych.

Badania zaprezentowane w **publikacjach P3 i P4,** prowadzone w ramach drugiego nurtu badawczego, dotyczyły kompozytów WPC uzyskanych poprzez wprowadzenie do matrycy polimerowej napełniaczy poddanych działaniu nowo zaprojektowanym i zsyntezowanym cieczom jonowym. Zaproponowano pięć nowatorskich, imidazoliowych oraz amoniowych, cieczy jonowych zawierających długie podstawniki alkilowe oraz karboksylowe grupy funkcyjne. **Po raz pierwszy przeprowadzono modyfikację napełniacza z użyciem cieczy jonowych pełniącymi funkcję promotora adhezji w układzie polipropylen-drewno**. Wykazano, że ciecze jonowe związały się kowalencyjnie ze strukturą drewna. Przeprowadzone badania właściwości fizykochemicznych otrzymanych napełniaczy oraz materiałów kompozytowych pozwoliły natomiast na określenie wpływu przeprowadzonej modyfikacji chemicznej na podstawowe parametry użytkowe oraz strukturę materiałów. Najefektywniejszym modyfikatorem okazała się być imidazoliowa ciecz jonowa, zawierająca karboksylową grupę funkcyjną. Udowodniono, że **możliwe jest zaprojektowanie cieczy jonowej zawierającej długie podstawniki alkilowe lub reaktywną grupę funkcyjną zdolną do oddziaływania z grupami hydroksylowymi cząsteczek celulozy, czego efektem będzie uzyskanie materiałów kompozytowych o określonej strukturze nadcząsteczkowej oraz dobrych właściwościach wytrzymałościowych.**

Ostatni nurt badawczy, będący przedmiotem **publikacji P5 i P6**, związany był z modyfikacją napełniaczy lignocelulozowych w celu poprawy odporności materiałów kompozytowych WPC na działanie różnych szczepów grzybów. W tym celu **zastosowano innowacyjne, hybrydowe układy propolisowo-silanowe. Układy te nie były jak dotąd stosowane w procesie modyfikacji napełniaczy drzewnych.** Przedstawione wyniki badań mikologicznych wykazały, że obróbka z użyciem układu propolisowo-silanowego znacząco wpływa na poprawę aktywności przeciwgrzybicznej układów kompozytowych. Ponadto wyniki badań przyspieszonego starzenia ujawniły, że obróbka drewna z użyciem hybrydowych modyfikatorów przyczyniła się również do poprawy stabilności kompozytów wobec promieniowania UV. Dodatkowo określono

wpływ zmian strukturalnych napełniacza, wywołanych modyfikacją, na właściwości fizykochemiczne WPC. Zauważono, że wprowadzenie zmodyfikowanych napełniaczy do matrycy polipropylenowej skutkowało poprawą wybranych parametrów wytrzymałościowych kompozytów (modułu sprężystości Younga, wytrzymałości przy rozciąganiu). **Uzyskane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że zaproponowane układy modyfikujące spełniły rolę skutecznego i jednocześnie ekologicznego stabilizatora promieniowania UV, środka przeciwgrzybiczego oraz promotora adhezji.**

Bardzo ważnym elementem badań realizowanych w trzech nurtach badawczych było określenie wpływu przeprowadzonych reakcji modyfikacji na strukturę nadcząsteczkową napełniacza oraz znalezienie relacji pomiędzy tą strukturą a jego aktywnością nukleacyjną względem matrycy PP. Wykazano, że **poprzez odpowiednie dobranie czynnika modyfikującego możliwe jest sterowanie strukturą nadmolekularną oraz właściwościami zarodkującymi napełniacza drzewnego. Udowodniono, że wysoka aktywność nukleacyjna napełniacza wprowadzonego do matrycy polimerowej, przyczynia się jednocześnie do wysokiej efektywności generowania struktury transkrystalicznej TCL podczas krystalizacji PP. Zjawisko to miało natomiast bezpośredni wpływ na tworzenie się odmiany polimorficznej β polipropylenu podczas przetwórstwa, co w konsekwencji decydowało o uzyskaniu korzystniejszych właściwości wytrzymałościowych uzyskanych kompozytów – m.in. uzyskanie wyższej elastyczności i udarności.**

Konkluzując, przeprowadzone badania wykazały, że zaproponowane metody modyfikacji napełniacza lignocelulozowego stanowią skuteczną, efektywną i ekologiczną alternatywę dla prowadzonych powszechnie procesów obróbki drewna, która skutkuje uzyskaniem materiału kompozytowego o założonych parametrach użytkowych.

8. Bibliografia

1. Global Footorint Network. Advancing the Science of Sustainability, Earth Overshoot Day, https://www.footprintnetwork.org/our-work/earth-overshoot-day/, (dostęp 05.03.2023 r).
2. Zarębska J., *Gospodarka o obiegu zamkniętym drogą do zrównoważonego rozwoju*, Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji, 2017, 6, 286-295.
3. Rosenboom J.G., Langer, R., Traverso G., *Bioplastics for a Circular Economy*, Nature Reviews Materials, 2022, 7, 117–137.
4. Payne J., McKeown P., Jones M.D., *A Circular Economy Approach to Plastic Waste*, Polymer Degradation and Stability. 2019, 165, 170–181.
5. Czajka A., Bulski R., Iuliano A., Plicht, A., Mizera K., Ryszkowska J., *Grafted Lactic Acid Oligomers on Lignocellulosic Filler towards Biocomposites*, Materials 2022, 15, 314.
6. Ashori A. *Wood–Plastic Composites as Promising Green-Composites for Automotive Industries!*, Bioresource Technology, 2008, 99, 4661–4667.
7. Ellis W.D., O'dell J.L, *Wood-Polymer Composites Made with Acrylic Monomers, Isocyanate, and Maleic Anhydride*, Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73, 2493–2505.
8. Croitoru C., Patachia S., *Long-Chain Alkylimidazolium Ionic Liquid Functionalization of Cellulose Nanofibers and Their Embedding in HDPE Matrix* International Journal of Polymer Science, 2016, 4, 1-9.
9. Bledzki A., Gassan J., *Composites Reinforced with Cellulose Based FIbres*, Progress in Polymer Science, 1999, 24, 221–274.
10. Sabu T., Visakh P. M., Aji. P.M., *Advances in Natural Polymers: Composites and Nanocomposites*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
11. Sandberg D., Kutnar A., Mantanis G., *Wood Modification Technologies - A Review,* IForest, 2017, 10, 895-908.
12. Zhu M., Cao Q., Liu B., Guo H., Wang X., Han Y., Sun G., Li Y., Zhou J., *A Novel Cellulose Acetate/Poly (Ionic Liquid) Composite Air Filter*, Cellulose, 2020, 27, 3889–3902.
13. Cao X., Zhu M., Fan F., Yang Y., Zhang Q., Chen Y., Wang X., Deng Z., *All-Cellulose Composites Based on Jute Cellulose Nanowhiskers and Electrospun Cellulose Acetate (CA) Fibrous Membranes*, Cellulose 2020, 27, 1385–1391.
14. Salasinska K., Polka M., Gloc M., Ryszkowska J., *Natural Fiber Composites : The Effect of the Kind and Content of Filler on the Dimensional and Fire Stability of Polyolefin-Based Composites*, 2016, 61, 255-265.

15. Avérous L., Le Digabel F., *Properties of Biocomposites Based on Lignocellulosic Fillers*, Carbohydrate Polymers, 2006, 66, 480–493.
16. Gozdecki C., Wilczyn A., Kociszewski M., *Properties of Wood – Plastic Composites Made of Milled Particleboard and Polypropylene*, European Journal of Wood and Wood Products, **2015**, 73, 87–95.
17. Cichosz S., Masek A., Cellulose structure and property changes indicated via wetting-drying cycles, Polymer Degradation and Stability, 2019, 167, 33-43.
18. Singh N., Ogunseitan O.A., Wong M.H., Tang Y., *Sustainable Materials Alternative to Petrochemical Plastics Pollution: A Review Analysis*, Sustainable Horizons, 2022, 2, 100016.
19. Bledzki A.K., Letman-Sakiewicz M., Murr M., *Influence of Static and Cyclic Climate Condition on Bending Properties of Wood Plastic Composites (WPC)*, Express Polymer Letters, 2010, 4, 364–372,
20. Hernández-Beltrán J.U., Hernández-De Lira I.O., Cruz-Santos M.M., Saucedo-Luevanos A., Hernández-Terán F., Balagurusamy N., *Insight into Pretreatment Methods of Lignocellulosic Biomass to Increase Biogas Yield: Current State, Challenges, and Opportunities*, Applied Sciences, 2019, 9, 3721.
21. Rocha-Meneses L., Raud M., Orupõld K., Kikas T., *Second-Generation Bioethanol Production: A Review of Strategies for Waste Valorisation*, Agronomy Research, 2017, 15, 830–847.
22. Cheng J.J., Timilsina G.R., *Advanced Biofuel Technologies Status and Barriers*, The Policy Research Working Paper Series, 2010, 5411.
23. Wertz J.L., Mercier J.P., Béduè O., *Cellulose Science and Technology*, 1st Edition., New York, EPFL, 2010.
24. Pérez S., Mazeau K,. *Conformations, Structures, and Morphologies of Celluloses*, 2nd Edition, Polysaccharides; CRC, 2004.
25. Grząbka-Zasadzińska A., *Kompozyty Polimerowe z Odnawialnymi Napełniaczami Lignocelulozowymi,* rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, 2018.
26. Ulaganathan K., Goud B., Reddy M., Kumar V., Balsingh J., Radhakrishna S., *Proteins for Breaking Barriers in Lignocellulosic Bioethanol Production*, Current Protein and Peptide Science, 2015, 16.
27. Borysiak S., *Fundamental Studies on Lignocellulose/Polypropylene Composites: Effects of Wood Treatment on the Transcrystalline Morphology and Mechanical Properties*, Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127, 1309-1322.
28. Gray D.G., *Polypropylene Transcrystallization at the Surface of Cellulose Fibres*, Polymer Letters edition, 1974, 12, 509–515.
29. Gwon J.G., Lee S.Y., Doh G.H., Kim J.H., *Characterization of Chemically Modified Wood Fibers Using FTIR Spectroscopy for Biocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116, 3212-3219.

30. Kim N.H., Imai T., Wada M., Sugiyama J., *Molecular Directionality in Cellulose Polymorphs*, Biomacromolecules, 2006, 7, 274–280.
31. Borysiak S., *Influence of Wood Mercerization on the Crystallization of Polypropylene in Wood/PP Composites*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 109, 595–603.
32. Dányádi L., Janecska T., Szabó Z., Nagy G., Móczó J., Pukánszky B., *Wood Flour Filled PP Composites: Compatibilization and Adhesion*, Composites Science and Technology, 2007, 67, 2838–2846.
33. Xie H., Liu W., Beadham I., Gathergood N., *Biorefinery with Ionic Liquids,* The Role of Green Chemistry in Biomass Processing and Conversion, Hoboken, John Wiley & Sons, 2012, 75–133.
34. Nuñez A.J., Sturm P.C., Kenny J.M., Aranguren M.I., Marcovich N.E., Reboredo M.M., *Mechanical Characterization of Polypropylene-Wood Flour Composites*, Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88, 1420–1428.
35. Borysiak S., *Supermolecular Structure of Wood/Polypropylene Composites: I. the Influence of Processing Parameters and Chemical Treatment of the Filler*, Polymer Bulletin, 2010, 64, 275–290.
36. Kakko T., King A.W.T., Kilpeläinen I., *Homogenous Esterification of Cellulose Pulp in [DBNH][OAc]*, Cellulose, 2017, 24, 5341–5354.
37. Rahman M.M., Afrin S., Haque P., Islam M.M., Islam M.S., Gafur M.A., *Preparation and Characterization of Jute Cellulose Crystals-Reinforced Poly(l-Lactic Acid) Biocomposite for Biomedical Applications*, International Journal of Chemical Engineering, 2014.
38. Tserki V., Zafeiropoulos N.E., Simon F., Panayiotou C., *A Study of the Effect of Acetylation and Propionylation Surface Treatments on Natural Fibres*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36, 1110-1118.
39. Ashori A., Babaee M., Jonoobi M., Hamzeh Y., *Solvent-Free Acetylation of Cellulose Nanofibers for Improving Compatibility and Dispersion*, Carbohydrate Polymers, 2014, 102, 369-375.
40. Mantanis G.I., *Chemical Modification of Wood by Acetylation or Furfurylation: A Review of the Present Scaled-up Technologies*, BioResources, 2017, 2, 4478-4489.
41. Joly C., Kofman M., Gauthier R., *Polypropylene/Cellulosic Fiber Composites: Chemical Treatment of the Cellulose Assuming Compatibilization between the Two Materials*, Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry, 1996, 33, 1981-1996.
42. Shang W., Huang J., Luo H., Chang P.R., Feng J., Xie G., *Hydrophobic Modification of Cellulose Nanocrystal via Covalently Grafting of Castor Oil*, Cellulose, 2013, 20, 179-190.
43. Salon M.C.B., Gerbaud G., Abdelmouleh M., Bruzzese C., Boufi S., Belgacem M.N., *Studies of Interactions between Silane Coupling Agents and Cellulose*

Fibers with Liquid and Solid-State NMR, Magnetic Resonance in Chemistry, 2007, 45, 473-483.

44. Thakur M.K., Gupta R.K., Thakur V.K., *Surface Modification of Cellulose Using Silane Coupling Agent*, Carbohydrate Polymers, 2014, 111, 849-855.
45. Masek A., Diakowska K., Zaborski M., *Physico-Mechanical and Thermal Properties of Epoxidized Natural Rubber/Polylactide (ENR/PLA) Composites Reinforced with Lignocellulose*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 125, 1467–1476.
46. Wu J., Yu D., Chan C.M., Kim J., Mai Y.W., *Effect of Fiber Pretreatment Condition on the Interfacial Strength and Mechanical Properties of Wood Fiber/PP Composites*, Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76, 1000–1010.
47. Esteves B.M., Pereira H.M., *Wood Modification by Heat Treatment: A Review*, BioResources 2009, 4, 370–404.
48. Ayata U., Gurleyen L., Esteves B., Gurleyen T., Cakiciere N., *Effect of Heat Treatment (ThermoWood) on Some Surface Properties of Parquet Beech (Fagus Orientalis Lipsky.) with Different Layers of UV System Applied*, BioResources 2017, 12, 3876-3889.
49. Bekhta P., Niemz P., *Effect of High Temperature on the Change in Color, Dimensional Stability and Mechanical Properties of Spruce Wood*, Holzforschung 2003, 57, 539–546.
50. Herrera R., Erdocia X., Llano-Ponte R., Labidi J., *Characterization of Hydrothermally Treated Wood in Relation to Changes on Its Chemical Composition and Physical Properties*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 107, 256–266.
51. Abdulkhani A., Hosseinzadeh J., Ashori A., Dadashi S., Takzare Z., *Preparation and Characterization of Modified Cellulose Nanofibers Reinforced Polylactic Acid Nanocomposite*, Polymer Testing, 2014, 35, 73–79.
52. Wang C., Liu C.R., *Transcrystallization of Polypropylene Composites: Nucleating Ability of Fibres*, Polymer, 1999, 40, 289–298.
53. Quan H., Li Z.M.,Yang M.B., Huang R., *On Transcrystallinity in Semi-Crystalline Polymer Composites*, Composites Science and Technology, 2005, 65, 999–1021.
54. Huda MS, Drzal LT, Misra M, Mohanty AK, Williams K, Mielewski DF. *A study on biocomposites from recycled newspaper fiber and poly(lactic acid)*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44, 5593–5601.
55. Borysiak S., *Influence of cellulose polymorphs on the polypropylene crystallization*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 113, 281–289.
56. Lenes M, Gregersen ØW., *Effect of surface chemistry and topography of sulphite fibres on the transcrystallinity of polypropylene*, Cellulose, 2006, 13, 345–355.

57. Lee BG, Lee S, Via BK., *Influence of surface morphology of the kraft pulp fibers on the growth of the transcrystalline layer of polypropylene*, Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116, 1958-1966.
58. Wang B, Lin FH, Li XY, Ji XR, Liu SX, Han XJ, Yuan Z.Q., Luo J., *Transcrystallization of isotactic polypropylene/bacterial cellulose hamburger composite*, Polymers, 2019, 11, 508.
59. Gassan J, Mildner I, Bledzki AK., *Transcrystallization of polypropylene on different modified jute fibers*, Composite Interfaces, 2001, 8, 443–452.
60. Joseph P V., Joseph K, Thomas S, Pillai CKS, Prasad VS, Groeninckx G, Sarkissova M., *The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003, 34, 253–266.
61. Zafeiropoulos NE, Baillie CA, Matthews FL., *Study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, 32, 525–543.
62. Grząbka-Zasadzińska A, Odalanowska M, Borysiak S., *Thermal and mechanical properties of biodegradable composites with nanometric cellulose*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 138, 4407–4416.
63. Son SJ, Lee YM, Im SS., *Transcrystalline morphology and mechanical properties in polypropylene composites containing cellulose treated with sodium hydroxide and cellulase*, Journal of Materials Science, 2000, 35, 5767–5778.
64. Quillin DT, Caulfield DF, Koutsky JA., *Crystallinity in the Polypropylene / Cellulose System . I . Nucleation and Crystalline Morphology*, Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50, 1187–1194.
65. Felix JM GPJ, *Effect of transcrys- talline morphology on interfacial adhesion in cellu- lose/polypropylene composites*, Journal of Materials Science, 1994, 29, 3043 -3049.
66. Silva TR, Silva IDS, Andrade QAF, Welen RMR, Medeiros ES, Bastos YLM, Rego J.K.M., Santos A.S.F., *The effect of microcrystalline cellulose on poly(propylene) crystallization. An investigation of nonisothermal crystallization kinetics*, Materials Research Express, 2019, 6, 065313.
67. Harper D., *A thermodynamic, spectroscopic, and mechanical characterization of the wood- polypropylene interphase*, rozprawa doktorska, Washington State University, 2003.
68. Borysiak S., *A study of transcrystallinity in polypropylene in the presence of wood irradiated with gamma rays*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 101, 439–445.
69. Schirp A, Wolcott MP., *Influence of fungal decay and moisture absorption on mechanical properties of extruded wood-plastic composites*, Wood and Fiber Science, 2005, 37, 643–652.
70. Bari E, Daryaei MG, Karim M, Bahmani M, Schmidt O, Woodward S, Ghanbary M.A.T., Sistani A., *Decay of Carpinus betulus wood by Trametes versicolor - An*

anatomical and chemical study, International Biodeterioration & Biodegradation, 2019, 137, 68–77.

71. Rana AK, Thakur MK, Saini AK, Mokhta SK, Moradi O, Rydzkowski T., Alsanie W.F., Wang Q., Grammatikos S., Thakur V.J., *Recent developments in microbial degradation of polypropylene: Integrated approaches towards a sustainable environment*, Science of The Total Environment, 2022, 826, 154056.
72. Feng J, Zhang H, He H, Huang X, Shi Q., *Effects of fungicides on mold resistance and mechanical properties of wood and bamboo flour/high-density polyethylene composites*, BioResources, 2016, 11, 4069–4085.
73. Krause KC, Brischke C, Koddenberg T, Buschalsky A, Militz H, Krause A., *Resistance of injection molded wood-polypropylene composites against basidiomycetes according to en 15534-1: New insights on the test procedure, structural alterations, and impact of wood source*, Fibers, 2019, 7, 1–18.
74. Feng J, Chen J, Chen M, Su X, Shi Q., *Effects of biocide treatments on durability of wood and bamboo/high density polyethylene composites against algal and fungal decay*, Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134, 1–12.
75. Pernak J, Zabielska-Matejuk J, Kropacz A, Foksowicz-Flaczyk J., *Ionic liquids in wood preservation*, Holzforschung, 2004, 58, 286–291.
76. Teng Teck-Jin, Mat Arip Mohamad Nasir, Kumar Sudesh, Nemoikina Anna, Jalaludin Z, Ng Eng-Poh, Lee H-L.,*Conventional Technology and Nanotechnology in Wood Preservation: A Review*, BioResources, 2018, 13, 9220–9252.
77. Pánek M, Borůvka V, Nábělková J, Šimůnková K, Zeidler A, Novák D, Cerny R., Kobeticova K., *Efficacy of caffeine treatment for wood protection—influence of wood and fungi species*, Polymers, 2021, 13, 3758.
78. Kwaśniewska-Sip P, Bartkowiak M, Cofta G, Nowak PB., *Resistance of Scots pine (Pinus sylvestris L.) after treatment with caffeine and thermal modification against Aspergillus niger*, BioResources, 2019, 14, 1890–1898.
79. Pánek M, Reinprecht L, Hulla M., *Ten Essential Oils for Beech Wood Protection - Efficacy Against Wood-destroying Fungi and Moulds, and Effect on Wood Discoloration,* BioResources, 2014, 9, 5588–5603.
80. Teacă CA, Roşu D, Mustaţă F, Rusu T, Roşu L, Roşca I, Varganici C.D., *Natural bio-based products for wood coating and protection against degradation: A review*, BioResources, 2019, 14, 4873–4901.
81. Alan KTL, Ada Pui Yan Hung., *Natural Fiber-Reinforced Biodegradable and Bioresorbable Polymer Composites*, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, 2017.
82. Friedrich D., *Comparative study on artificial and natural weathering of wood-polymer compounds: A comprehensive literature review*, Case Studies in Construction Materials, 2018, 9.

83. Aydemir D, Alsan M, Can A, Altuntas E, Sivrikaya H., *Accelerated weathering and decay resistance of heat-treated wood reinforced polypropylene composites*, Drvna Industrija, 2019, 70, 279–285.
84. La Mantia FP, Morreale M., *Accelerated weathering of polypropylene/wood flour composites*, Polymer Degradation and Stability, 2008, 93, 1252–1258.
85. Ibach R, Gnatowski M, Sun G, Glaeser J, Leung M, Haight J., *Laboratory and environmental decay of wood–plastic composite boards: flexural properties*, Wood Material Science and Engineering, 2018, 13, 81–96.
86. Seldén R, Nyström B, Långström R., *UV aging of poly(propylene)/wood-fiber composites*, Polymer Composites, 2004, 25, 543–553.
87. Kuka E, Andersons B, Cirule D, Andersone I, Kajaks J, Militz H, Bicke S., *Weathering properties of wood-plastic composites based on heat-treated wood and polypropylene*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 139, 106102.
88. N. Afiqah S., Rus A.Z.M., M. Zulhafiz Z., Syah A.S., Hazwanee F.M. J., Noraini M., Aida S., *Mechanical Properties of Wood Polymer Composites (WPCs) After Prolonged Ultra Violet (UV) Irradiation Exposure*, International Journal of Engineering & Technology, 2018, 7, 258–260.
89. Catto AL, Montagna LS, Almeida SH, Silveira RMB, Santana RMC., *Wood plastic composites weathering: Effects of compatibilization on biodegradation in soil and fungal decay*, International Biodeterioration and Biodegradation, 2016, 109, 11–22.
90. Spear MJ, Curling SF, Dimitriou A, Ormondroyd GA., *Review of functional treatments for modified wood*, Coatings, 2021, 11, 327.
91. Gunjal J, Aggarwal P, Chauhan S., *Changes in colour and mechanical properties of wood polypropylene composites on natural weathering*, Maderas: Ciencia y Tecnologia, 2020, 22, 325–334.
92. Naumann A, Stephan I, Noll M., *Material resistance of weathered wood-plastic composites against fungal decay*, International Biodeterioration and Biodegradation, 2012, 75, 28–35.
93. Baar J, Brabec M, Slávik R, Čermák P., *Effect of hemp oil impregnation and thermal modification on European beech wood properties*, European Journal of Wood and Wood Products, 2020.
94. Sikora A, Kačík F, Gaff M, Vondrová V, Bubeníková T, Kubovský I., *Impact of thermal modification on color and chemical changes of spruce and oak wood*, Journal of Wood Science, 2018, 64, 406–416.
95. Kondratyeva E, Safiullin K, Motygullin I, Klochkov A, Tagirov M, Reita V., *Thermal modification of wood and a complex study of its properties by magnetic resonance and other methods*, Wood Science and Technology, 2016, 50, 895–916.
96. Popescu CM, Navi P, Placencia Peña MI, Popescu MC., *Structural changes of wood during hydro-thermal and thermal treatments evaluated through NIR*

spectroscopy and principal component analysis, Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 191, 405–412.

97. Boonstra MJ, Tjeerdsma B., *Chemical analysis of heat treated softwoods*, Holz als Roh - und Werkst, 2006, 64, 204–211.
98. Windeisen E, Strobel C, Wegener G., *Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood*, Wood Science and Technology, 2007, 41, 523–536.
99. Wang X, Chen X, Xie X, Wu Y, Zhao L, Li Y, Wang S., *Effects of thermal modification on the physical, chemical and micromechanical properties of Masson pine wood (Pinus massoniana Lamb.)*, Holzforschung, 2018.
100. Costa JC, Branco JM, Camões AF., *Thermal modification of most representative Portuguese wood species. A preliminary study*, Revista de la Construccion, 2019, 18, 488–500.
101. Wentzel M, Rolleri A, Pesenti H, Militz H., *Chemical analysis and cellulose crystallinity of thermally modified Eucalyptus nitens wood from open and closed reactor systems using FTIR and X-ray crystallography*, European Journal of Wood and Wood Products, 2019, 77, 517–525.
102. Kaboorani A, Faezipour M., *Effects of wood preheat treatment on thermal stability of HDPE composites*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2009, 28, 2945–2955.
103. Kaboorani A, Faezipour M, Ebrahimi G., *Feasibility of using heat treated wood in wood/thermoplastic composites*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2008, 27, 1689–99.
104. Tufan M, Güleç T, Peşman E, Ayrilmis N., *Technological and Thermal Properties of Thermoplastic*, BioResources, 2016, 11, 3153–3164.
105. Arwinfar F, Hosseinihashemi SK, Latibari AJ, Lashgari A, Ayrilmis N., *Mechanical properties and morphology of wood plastic composites produced with thermally treated beech wood*, BioResources, 2016, 11, 1494–1504.
106. Aydemir D, Gardner DJ., *The effects of cellulosic fillers on the mechanical, morphological, thermal, viscoelastic, and rheological properties of polyhydroxybutyrate biopolymers*, Polymer Composites, 2020, 41, 3842–3856.
107. Yang TC, Chien YC, Wu TL, Hung KC, Wu JH., *Effects of heat-treated wood particles on the physico-mechanical properties and extended creep behavior of wood/recycled-HDPE composites using the time-temperature superposition principle*, Materials, 2017, 10.
108. Xu J., Zhang Y., Shen Y., Li C., Wang Y., Ma Z., Sun W., *New Perspective on Wood Thermal Modification: Relevance between the Evolution of Chemical Structure and Physical-Mechanical Properties, and Online Analysis of Release of VOCs*, Polymers, 2019, 11, 1145.
109. Cheng XY, Li XJ, Xu K, Huang QT, Sun HN, Wu YQ. *Effect of Thermal Treatment on Functional Groups and Degree of Cellulose Crystallinity of Eucalyptus Wood (Eucalyptus grandis × Eucalyptus urophylla)*, Forest Products Journal, 2017, 67, 135–140.

110. Kaboorani A, Englund KR., *Water sorption and mechanical performance of preheated wood/ thermoplastic composites*, Journal of Composite Materials, 2011, 45, 1423–1433.
111. Cheng S, Huang A, Wang S, Zhang Q., *Effect of Different Heat Treatment Temperatures on the Chemical Composition and Structure of Chinese Fir Wood*, BioResources, 2016, 11, 4006–4016.
112. Kubovský I, Kačíková D, Kačík F., *Structural changes of oak wood main components caused by thermal modification*, Polymers, 2020, 12, 485.
113. Aydemir D, Alsan M, Altuntas E, Oztel A., *Mechanical, thermal and morphological properties of heat-treated wood-polypropylene composites and comparison of the composites with PROMETHEE method*, Plastics, Rubber and Composites, 2019, 48, 389–400.
114. Yan L, Morrell JJ., *Kinetic color analysis for assessing the effects of borate and glycerol on thermal modification of wood*, Wood Science and Technology, 2019, 53, 263–274.
115. Ozgenc O, Durmaz S, Hakki Boyaci I, Eksi-Kocak H., *ATR-FTIR spectroscopic analysis of thermally modified wood degraded by rot fungi*, Drewno, 2018, 61, 91-105.
116. Gao J, Kim JS, Terziev N, Cuccui I, Daniel G., *Effect of thermal modification on the durability and decay patterns of hardwoods and softwoods exposed to soft rot fungi*, International Biodeterioration and Biodegradation, 2018, 127, 35-45.
117. Tang T, Zhang B, Liu X, Wang W, Chen X, Fei B., *Synergistic effects of tung oil and heat treatment on physicochemical properties of bamboo materials*, Scientific Reports, 2019, 9, 1–11.
118. Kuka E, Cirule D, Kajaks J, Janberga A, Andersone I, Andersons B., *Fungal degradation of wood plastic composites made with thermally modified wood residues*, Key Engineering Materials, 2017, 721, 8-12.
119. Vidholdová Z, Slabejová G, Šmidriaková M., *Quality of oil-and wax-based surface finishes on thermally modified oak wood*, Coatings, 2021, 11, 1–17.
120. Earle MJ, Seddon KR., *Ionic liquids: Green solvents for the future*, ACS Symposium Series, 2002, 819, 10–25.
121. Plechkova N V., Seddon KR., *Applications of ionic liquids in the chemical industry*, Chemical Society Reviews, 2008, 37, 123–150.
122. Viell J, Szekely NK, Mangiapia G, Hövelmann C, Marks C, Frielinghaus H., *In operando monitoring of wood transformation during pretreatment with ionic liquids*, Cellulose, 2020, 27, 4889–4907.
123. Huddleston JG, Visser AE, Reichert WM, Willauer HD, Broker GA, Rogers RD., *Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation*, Green Chemistry, 2001, 3, 156–164.

124. Li C, Wang Q, Zhao ZK., *Acid in ionic liquid: An efficient system for hydrolysis of lignocellulose*, Green Chemistry, 2008, 10, 177–182.
125. Sun N, Rahman M, Qin Y, Maxim ML, Rodríguez H, Rogers RD., *Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate*, Green Chemistry, 2009, 11, 646–655.
126. Anugwom I, Mäki-Arvela P, Virtanen P, Willför S, Sjöholm R, Mikkola JP., *Selective extraction of hemicelluloses from spruce using switchable ionic liquids*, Carbohydrate Polymers, 2012, 87, 2005–2011.
127. Isik M, Sardon H, Mecerreyes D., *Ionic liquids and cellulose: Dissolution, chemical modification and preparation of new cellulosic materials*, International Journal of Molecular Sciences, 2014, 15, 11922–11940.
128. Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD., *Dissolution of cellose with ionic liquids*, Journal of the American Chemical Society, 2002, 124, 4974–4975.
129. Brandt A., Gräsvik J., Hallett J.P., Welton T., *Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids*, Green Chemistry, 2013, 15, 550-583.
130. Mäki-Arvela P, Anugwom I, Virtanen P, Sjöholm R, Mikkola JP., *Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids-A review*, Industrial Crops and Products, 2010, 32, 175–201.
131. Doherty T V., Mora-Pale M, Foley SE, Linhardt RJ, Dordick JS., *Ionic liquid solvent properties as predictors of lignocellulose pretreatment efficacy*, Green Chemistry, 2010, 12, 1967–1975.
132. FitzPatrick M, Champagne P, Cunningham MF., *The effect of subcritical carbon dioxide on the dissolution of cellulose in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate*, Cellulose, 2012, 19, 37–44.
133. Berga L, Bruce I, Nicol TWJ, Holding AJ, Isobe N, Shimizu S, Walker A. J., Reid J.E.S.J., *Cellulose dissolution and regeneration using a non-aqueous, non-stoichiometric protic ionic liquid system*, Cellulose, 2020, 27, 9593–9603.
134. Ferreira DC, Oliveira ML, Bioni TA, Nawaz H, King AWT, Kilpeläinen I, Hummel M., Sixta H., Seoud O.A.E., *Binary mixtures of ionic liquids-DMSO as solvents for the dissolution and derivatization of cellulose: Effects of alkyl and alkoxy side chains*, Carbohydrate Polymers, 2019, 212, 206–214.
135. Wu J, Zhang J, Zhang H, He J, Ren Q, Guo M., *Homogeneous Acetylation of Cellulose in a New Ionic Liquid*, Biomacromolecules, 2004, 5, 266–268.
136. Heinze T, Schwikal K, Barthel S., *Ionic Liquids as Reaction Medium in Cellulose Functionalization*, Macromolecular Bioscience, 2005, 5, 520–525.
137. Hinner LP, Wissner JL, Beurer A, Nebel BA, Hauer B., *Homogeneous vinyl ester-based synthesis of different cellulose derivatives in 1-ethyl-3-methyl-imidazolium acetate*, Green Chemistry, 2016, 18, 6099–6107.
138. Wang Y-R, Yin C-C, Zhang J-M, Wu J, Yu J, Zhang J., *Functional Cellulose Materials Fabricated by Using Ionic Liquids as the Solvent*, Chinese Journal of Polymer Science, 2023, 41, 483-499.

139. Hirose D., Budi S., Kusuma W., Nomura S, Yamaguchi M, Yasaka Y, Kakuchi R., Takahashi K, *Effect of anion in carboxylate-based ionic liquids on catalytic activity of transesterification with vinyl esters and the solubility of cellulose*, The Royal Society of Chemistry, 2019, 9, 4048–4053.
140. Guo Y., Chen J., Su M., Hong J., *Bio-based Plastics with Highly Efficient Esterification of Lignocellulosic Biomass in 1- methylimidazole under Mild Conditions*, Journal of Wood Chemistry and Technology, 2018, 38, 338–349.
141. Zabielska-Matejuk J., Stangierska A., Kot M., *New ammonium- and 1,2,4-triazolium-based ionic liquids for wood preservation*, Journal of Wood Chemistry and Technology, 2015, 35, 178–192.
142. Feder-Kubis J., Zabielska-Matejuk J., Stangierska A., Przybylski P., Jacquemin J., Geppert-Rybczyńska M., *Toward Designing "sweet" Ionic Liquids Containing a Natural Terpene Moiety as Effective Wood Preservatives*, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2019, 7, 15628–15639.
143. Zweckmair T., Hettegger H., Abushammala H., Bacher M., Potthast A., Laborie MP., Rosenau T., *On the mechanism of the unwanted acetylation of polysaccharides by 1,3-dialkylimidazolium acetate ionic liquids: part 1—analysis, acetylating agent, influence of water, and mechanistic considerations*, Cellulose, 2015, 22, 3583–3596.
144. Croitoru C., Varodi AM., Timar MC., Roata IC., Stanciu EM., Pascu A., *Wood-plastic composites based on HDPE and ionic liquid additives*, Journal of Materials Science, 2018, 53, 4132–4143.
145. Paukszta D,. Borysiak S., *The Influence of Processing and the Polymorphism of Lignocellulosic Fillers on the Structure and Properties of Composite Materials—A Review*, Materials, 2013, 6, 747–767.
146. Thakur VK., Thakur MK., Gupta RK., *Review: Raw Natural Fiber-Based Polymer Composites*, International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2014, 19.
147. Robin JJ., Breton Y,. *Reinforcement of recycled polyethylene with wood fibers heat treated*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2001, 20, 1253–1262.
148. Kaboorani A., *Thermal properties of composites made of heat-treated wood and polypropylene*, Journal of Composite Materials, 2009, 43, 2599–2607.
149. Nachtigall SMB., Cerveira GS., Rosa SML., *New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites*, Polymer Testing, 2007, 26, 619–628.
150. Dányádi L., Móczó J., Pukánszky B., *Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41, 199–206.
151. Petrič M., *Surface Modifi cation of Wood: A Critical Review*, Reviews of Adhesion and Adhesives, 2013, 1, 216-247.

152. Varga J., *Supermolecular structure of isotactic polypropylene*, Journal of Materials Science, 1992, 27, 2557–2579.
153. Amash A., Zugenmaier P., *Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites*, Polymer, 2000, 41, 1589-1596.
154. Šimůnková K., Reinprecht L., Nábělková J., Hýsek Š., Kindl J., Borůvka V., Lišková T., Šobotník J., Pánek M., *Caffeine – Perspective natural biocide for wood protection against decaying fungi and termites*, Journal of Cleaner Production, 2021, 304, 127110.
155. Broda M., *Natural compounds for wood protection against fungi—A review*, Molecules, 2020, 25, 1–24.
156. Šimůnková K., Hýsek Š., Reinprecht L., Šobotník J., Lišková T, Pánek M., *Lavender oil as eco-friendly alternative to protect wood against termites without negative effect on wood properties*, Scientific Reports, 2022, 12, 1–10.
157. Galeotti F., Maccari F., Fachini A., Volpi N., *Chemical composition and antioxidant activity of propolis prepared in different forms and in different solvents useful for finished products*, Foods, 2018, 7, 41.
158. Woźniak M., Kwaśniewska-Sip P., Waśkiewicz A., Cofta G., Ratajczak I., *The possibility of propolis extract application in wood protection*, Forests, 2020, 11, 465.
159. Peláez PP., Guerra S., Contreras D., *Changes in physical and chemical characteristics of fermented cocoa (Theobroma cacao) beans with manual and semi-mechanized transfer, between fermentation boxes*, Scientia Agropecuaria, 2016, 7, 111–119.
160. Ratajczak I., Woźniak M., Kwaśniewska-Sip P., Szentner K., Cofta G., Mazela B., *Chemical characterization of wood treated with a formulation based on propolis, caffeine and organosilanes*, European Journal of Wood and Wood Products, 2018, 76, 775–781.
161. Silva-Castro I., Diez JJ., Martín-Ramos P., Pinto G., Alves A., Martín-Gil J., Martin-Garcia J., *Application of bioactive coatings based on chitosan and propolis for Pinus spp. Protection against Fusarium circinatum*, Forests, 2018, 9, 1–14.
162. Casado-Sanz MM., Silva-Castro I., Ponce-Herrero L., Martín-Ramos P., Martín-Gil J., Acuña-Rello L., *White-rot fungi control on Populus spp. wood by pressure treatments with silver nanoparticles, chitosan oligomers and propolis*, Forests, 2019, 10, 1–10.
163. Salama A., El-Sakhawy M., *Polysaccharides/propolis composite as promising materials with biomedical and packaging applications: a review*, Biomass Conversion and Biorefinery, 2022.
164. Woźniak M., Ratajczak I., Lis B., Krystofiak T., *Hydrophobic properties of wood traeted with propolis-silane formulations*, Wood Research, 2018, 63, 517–524.

165. Woźniak M., Kwaśniewska-Sip P., Krueger M., Roszyk E., Ratajczak I., *Chemical, biological and mechanical characterization of wood treated with propolis extract and silicon compounds*, Forests, 2020, 11, 907.
166. Akcay C., Birinci E., Birinci C., Kolayli S., *Durability of wood treated with propolis*, BioResources, 2020, 15, 1547–1562.
167. Karapetsas A., Voulgaridou GP., Konialis M., Tsochantaridis I., Kynigopoulos S., Lambropoulou M., Stavropoulou MI., Stathopoulou K., Aligiannis N., Bozidis B., Goussia A., Gardikis K., Panayiotidis MI., Pappa A., *Propolis extracts inhibit UV-induced photodamage in human experimental in vitro skin models*, Antioxidants, 2019, 8, 125.
168. Couteau C., Pommier M., Paparis E., Coiffard LJM., *Photoprotective activity of propolis*, Natural Product Research, 2008, 22, 264–268.

9. Aktywność naukowa

Publikacje naukowe

1. **Odalanowska M**., Borysiak S., *Analysis of nucleation activity of wood fillers for green polymer composites*, Fibers and Textiles in Eastern Europe, 2018, 26, 66-72, IF = 1,104.
2. Borysiak S., Grząbka-Zasadzińska A., **Odalanowska M**., Skrzypczak A., Ratajczak I., *The effect of chemical modification of wood in ionic liquids on the supermolecular structure and mechanical properties of wood/polypropylene composites*, Cellulose, 2018, 25, 4639-4652, IF = 6,123.
3. Babicka M., Woźniak M., **Odalanowska M**., Grząbka-Zasadzińska A., Skrzypczak A., Ratajczak I., Borysiak S., *Applicability of carboxymethyldodecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide in pine wood (Pinus sylvestris L.) modification*, Annals of Warsaw University of Life Sciences - SGGW Forestry and Wood Technology, 2018, 104, 454-458
4. Grząbka-Zasadzińska A., **Odalanowska M**., Borysiak S., *Thermal and mechanical properties of biodegradable composites with nanometric cellulose*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 138, 4407 – 4416, , IF = 4,755.
5. Bednarek W., Ciesielczyk F., **Odalanowska M.,** Paukszta D., Piasecki A., *Effect of lanthanum-modified magnesium silicate on isotactic polypropylene crystallization in composite materials during shear flow*, Polymer Engineering and Science, 2020, 60, 1856-1865, IF = 2,573.
6. **Odalanowska M**., Woźniak M., Ratajczak I., Zielińska D., Cofta G., Borysiak S., *Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-based Polymer Composites*, Materials, 2021, 14, 464-1-464-18, IF = 3,748.
7. **Odalanowska M**. Skrzypczak A. Borysiak S., *Innovative Ionic Liquids as Functional agent for Wood-Polymer Composites*, Cellulose, 2021, 28, 10589-10608, IF = 6,123.
8. **Odalanowska M.**, Borysiak S., *Influence of wood thermal modification on the supermolecular structure of polypropylene composites*, Polymer Composites, 2021, 42 (4), 2087-2100, IF = 3,531.
9. Bednarek W., Ciesielczyk F., **Odalanowska M.,** Weidner E., Szymańska J., Nowakowska N., Paukszta D., *Crystallization process in the isotactic polypropylene*

melts with ZrO2·SiO2 hybrids in quiescent and dynamic conditions, Journal of Polymer Research, 2022, 29, 171-1-171-10, IF = 3,061.

10. **Odalanowska M.,** Cofta G., Woźniak M., Ratajczak I, Rydzkowski T., Borysiak S., *Bioactive propolis-silane system as antifungal agent in lignocellulosic-polymer composites*, Materials, 2022, 15, 3435-1-3435-22, IF = 3,748.
11. Bartczak P., Wysokowski M., Szylińczuk K., **Odalanowska M**., Jesionowski T., Borysiak S., *Green synthesis of chitin/lignin based-polyurethane composites*, Industrial Crops and Products, IF = 6,449 – w recenzji

Udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych

1. **Odalanowska M.**, Borysiak S., *Charakterystyka kompozytów polilaktydu z nanometryczną celulozą*, II Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów BioOrg, Poznań 2.12.2017, materiały konferencyjne, str. 151-153.
2. **Odalanowska M.**, Borysiak S*., Zielone kompozyty polimerowe na bazie surowców odnawialnych: analiza aktywności nukleacyjnej napełniaczy drewnianych*, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa Innowacyjne Oblicza Przemysłu Włókienniczego, Lódź 5.12.2017.
3. **Odalanowska M.,** Borysiak S., *Nucleation ability of thermally modified wood in polypropylene composites*, 13th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Zakopane, 02-06.09.2018, materiały konferencyjne str. 235
4. **Odalanowska M.,** Grząbka-Zasadzińska A., Borysiak S., *Thermal and mechanical properties of biodegradable composites from PLA and nanometric cellulose*, 13th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Zakopane, 02-06.09.2018, materiały konferencyjne str. 234
5. **Odalanowska M.**, Borysiak S., *Aktywność nukleacyjna drewna modyfikowanego termicznie w kompozytach polimerowych*, X Poznańska Konferencja Naukowa "Chemia - nauka i przemysł", Poznań 30.11.2018, materiały konferencyjne str. 87-88
6. Babicka M., Woźniak M., **Odalanowska M.,** Grząbka-Zasadzińska A., Skrzypczak A., Ratajczak I., Borysiak S. *Applicability of*

carboxymethyldodecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide in pine wood (Pinus sylvestris L.) modification, XXXII-nd International Scientific Conference Wood- Material of the XXI-st Century, Rogów, 20-21.11.2018

7. **Odalanowska M**., Skrzypczak A., Borysiak S., *Ciecze jonowe jako innowacyjne modyfikatory napełniaczy lignoelulozowych w kompozytach polimerowych*, III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów BioOrg 2019, Poznań, 7.12.2019, materiały konferencyjne, str. 455-456
8. **Odalanowska M.,** Borysiak S., *Wpływ modyfikacji chemicznej napełniaczy odnawialnych na przebieg procesu krystalizacji w materiałach kompozytowych*, I Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, Gdańsk, 26-27.09.2020r (online), materiały konferencyjne str. 79.
9. **Odalanowska M.,** Borysiak S., *Współczesne metody modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych i ich zastosowanie w kompozytach polimerowych*, II Ogólnopolska Konferencja Naukowa BIOPOLIMERY Źródło Nowych Materiałów, Lublin, 10.12.2020r (online), materiały konferencyjne str. 32-33.
10. **Odalanowska M.,** Borysiak S., *Ciecze jonowe – nowatorskie modyfikatory napełniaczy lignocelulozowych,* XII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2020 - "Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju", 24-27.09.2020, Lublin, Polska
11. **Odalanowska M.,** Zielińska D., Grząbka-Zasadzińska A., *Struktura nadcząsteczkowa i właściwości użytkowe kompozytów polilaktydu z napełniaczami mineralnymi,* XIV Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój, 26.11.2021, Poznań, Polska

Aktywność w zakresie popularyzacji nauki:

- Udział w organizacji konferencji „II Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów. BioOrg 2017”
- Udział w organizacji konferencji „III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów. BioOrg 2019”
- Udział w organizacji konferencji „X Poznańska Konferencja Naukowa "Chemia - Nauka i Przemysł„” 2018 r.

- Udział w organizacji pokazów w ramach Nocy Naukowców oraz Drzwi Otwartych w latach 2017 – 2021.
- Organizacja pokazów w ramach Festynu Naukowego w Środzie Wlkp. w latach 2018-2019.

10. Kopie artykułów naukowych stanowiących podstawę dysertacji doktorskiej

Publikacja P1

Odalanowska M., Borysiak S.

Influence of wood thermal modification on the supermolecular structure of polypropylene composites

Polymer Composites, 2021, 42 (4), 2087-2100

IF (2020): 3,531; MEN: 70

Publikacja P2

Odalanowska M., Borysiak S.

Analysis of nucleation activity of wood fillers for green polymer composites

Fibers and Textiles in Eastern Europe, 2018, 26, 66-72

IF (2018): 0,677; MEN: 30

Majka Odalanowska, Sławomir Borysiak*

Analysis of the Nucleation Activity of Wood Fillers for Green Polymer Composites

DOI: 10.5604/01.3001.0011.5741

Poznan University of Technology, Institute of Chemical Technology and Engineering,
60-965 Poznan, Berdychowo 4, Poland
* E-mail: slawomir.borysiak@put.poznan.pl

Abstract
In this work, the surface of pine wood used as a filler in polypropylene/wood composites was successfully modified by the mercerization process. It is a very significant process because it removes low-molecular components, which improves interactions between the filler and matrix and leads to a better dispersion of the filler in the matrix. Unfortunately chemical treatment may affect nucleation of the lignocellulosic filler. On the basis of XRD results, the transformation of native cellulose I to cellulose II was observed. In the present study, the effect of the mercerisation of pine wood on the nucleation ability of polypropylene was investigated by means of polarising microscopy. The results showed that the chemical modification of pine wood had a significant effect on nucleation activity in polymer composites. This effect is explained by differences in the chemical compositions of wood fibres. The content of simple sugars obtained from the methanolysis and acidic hydrolysis of cellulose and hemicellulose was determined through gas chromatography investigations. It was found for the first time that the formation of transcrystalline structures is possible for composites with a high content of glucose derived from cellulose. It is also worth emphasising that the chemical modification process can lead to cellulose depolymerisation processes and the formation of degradation products with a lower molecular weight. Knowledge of the phenomena taking place in the interphase boundary polymer/ filler is very important because it permits optimisation of the processing, leading to products of target properties.

Key words: *wood polymer composites, cellulose, modification, nucleation.*

Introduction

Natural materials have long generated interest in the scientific community around the world. Rapid economic development and increasing demand for plastics with appropriately tailored properties cause that composites made from thermoplastic polymers filled with natural components, most often lignocellulosic material, are increasingly used. An important role is also played by the ecological aspect, as these materials are partially biodegradable [1-3]. Cellulose fibres offer an interesting alternative to the synthetic fibres currently used. Cellulose is the most abundant biopolymer on Earth, and therefore successfully used as a raw material for the preparation of composite materials [4-7]. Cellulose-reinforced plastics have many advantages over synthetic equivalents, including considerable strength and flexibility. They are also easy to process and environmentally friendly. Noteworthy are also strong interactions between the components of composites with cellulose, which are the key to transfer the stresses from the matrix to the filler in the entire surface of the material [4, 6-7].

During the production of polypropylene composites with a wood filler, significant problems are encountered, which often make their potential not fully utilised [1]. First of all, attention should be paid to the poor affinity between hydrophilic wood fibres and the hydrophobic polypropylene matrix, which causes both the agglomeration of fibres (low dispersion of particles in the matrix) and less ability to transfer stresses. These phenomena are conducive to a significant deterioration in the mechanical properties of the material [1, 6-9]. In order to improve interfacial adhesion, numerous chemical modifications of wood are used, which may, however, affect the nucleating activity of lignocellulosic filler [10-14]. Obtaining good physico-chemical and mechanical properties of composites is also associated with other phenomena that occur at the interface [1].

Knowledge of the phenomena taking place in the interphase boundary polymer/filler permits optimisation of the processing, leading to products of target properties. Some fillers. e.g. flax or hemp fibre, can initiate heterogenic nucleation and significantly influence the course of crystallisation of semicrystalline polymers [15]. The filler surface can have many active sites that can be potentially responsible for high density nucleation, leading to the growth of polymer crystallites in the direction perpendicular to the filler surface [16-19]. This phenomenon leads to the formation of a column-like crystalline layer known as the transcrystalline layer (TCL). Although the formation of transcrystalline structures has an important effect on the properties and character of the composites produced, the mechanisms of their formation have not been fully recognised and the influence of the chemical treatment of the lignocellulose component on the development of TCL structures is ambiguous and controversial [11, 17].

An important problem in the context of determination of the mechanisms of TCL structure formation can be the polymorphism of cellulose contained in natural fillers. It is known that cellulose occurs in four basic polymorphic forms: cellulose I, II, III and IV [20-22]. Naturally occurring cellulose I can be easily treated with a solution of sodium hydroxide, thereby obtaining cellulose in polymorphic form II. According to literature data, the treatment of lignocellulose materials with an alkaline chemical leads to definite deterioration of the ability to form TCL structures and often inhibits their formation [11,23]. This fact has been explained by the increased roughness of

the lignocellulose filler as a result of the removal of low-molecular components and fibrillation of the filler. Another reason behind the deterioration of the nucleation ability of cellulose II is the lack of a match between the crystallographic structures of cellulose and polypropylene matrix [24,25]. However, it should be emphasised that the results reported are often contradictory and no interpretation that could account for the differences has been proposed. Problems in explaining the real effect of the chemical modification of lignocellulosic filler on the nucleation ability performance of composites can follow from disregarding the simultaneous effects of such factors as the polymorphic variations of cellulose, and wood composition.

To the best of our knowledge, there are no studies on determining the effect of simple sugars derived from lignocellulosic fillers on nucleation ability in polymer composites. In the present study, we analysed the formation of supermolecular structures in pine wood-polypropylene composites containing cellulose with two polymorphic forms – I and II. To demonstrate the impact of wood composition on nucleation activity, the content of simple sugars obtained as a result of methanolysis and acid hydrolysis of cellulose and hemicellulose was determined. The aim of the work was to find the relationship between the chemical composition of wood components and the formation of transcrystalline structures in the polymer matrix, which has not been described so far.

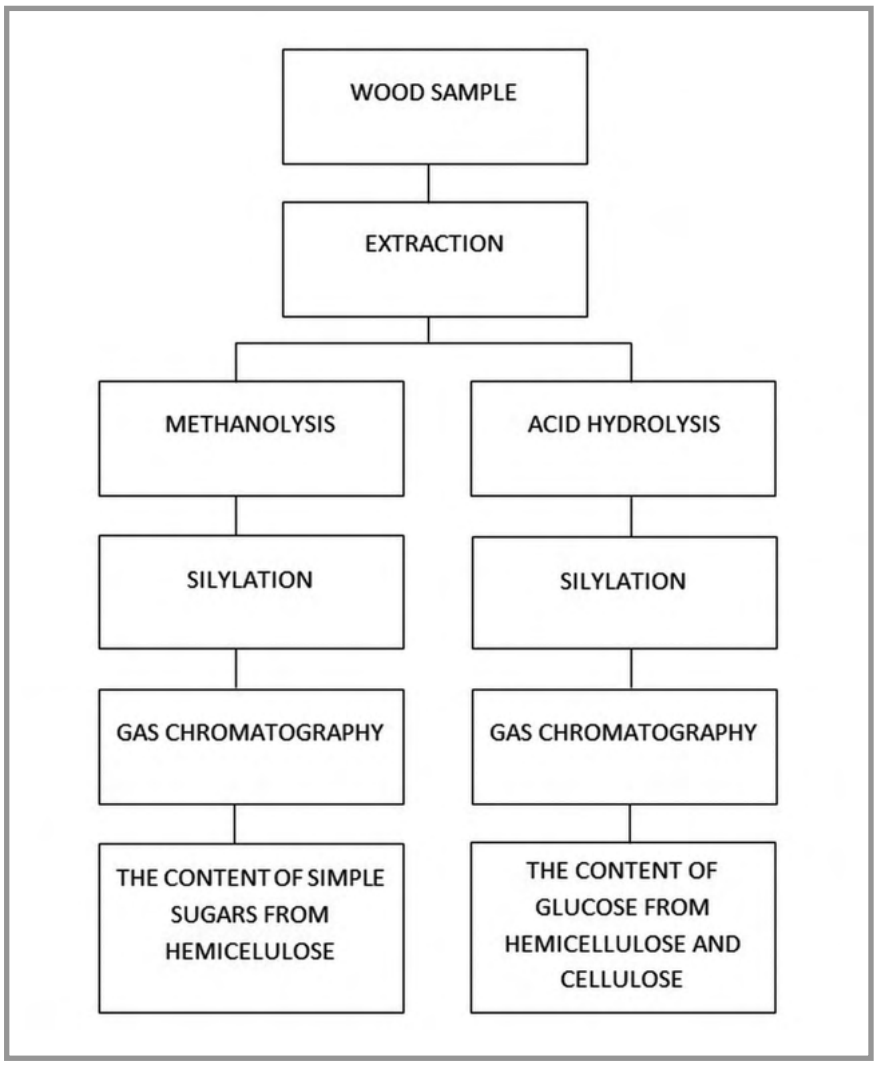


Figure 1. *Scheme of procedure for determining the content of simple sugars.*

Experimental

Materials

The isotactic polypropylene – Moplen HP456J used in this study was supplied by Basell Orlen Polyolefins (Plock, Poland). It was of melt flow index $MFR_{230/2.16}$: 3.4g/10 min.

The pine wood (*Pinus silvestris*) was supplied by Forestry – Kaminska (Poland) in 2014, which had a particle size between 0.5-1.0 mm. The wood filler was dried at 70 °C in an air-circulating oven for 24 h prior to use. The moisture content of the pine wood was less than 1 wt. %.

Chemical modification of wood

Pine wood dried for 24 h at 70 °C was treated at room temperature with an aqueous solution of sodium hydroxide at 16% (in weight) concentration for 30 min. The conditions of the mercerisation process applied are the result of the optimisation process that was presented earlier [30]. The material activated in this way was rinsed with distilled water several times to neutralise excess sodium hydroxide. Finally the wood was dried in air at an elevated temperature (ca. 110 °C) until a constant weight was achieved.

Analysis of the chemical composition of raw and modified wood

A scheme of the procedure for determining the content of simple sugars derived from wood fillers is presented in ***Figure 1***.

Extraction

Wood samples were subjected to Soxhlet extraction using a mixture of ethanol: acetone (2:1, v/v) for 8 hours and then oven dried at 105 °C overnight.

Methanolysis

The aim of methanolysis was to determine the content of simple sugars contained in hemicellulose.

To wood samples (unmodified and modified), hydrochloric acid in ethanol methanol was added. The samples were stirred and then placed in an oven (110 °C) for 6 hours. After this time the samples were cooled to room temperature and excess HCl in the solutions was neutralised by adding pyridine. In the next stage a calibration solution (monosaccharides in ethanol – 0.1 mg/1 ml) and Sorbitol as a standard compound were added to the wood samples. The solvent was evaporated in a vacuum evaporator and then dried in a vacuum desiccator (80 °C) for 10 minutes. The silylation process was realised by adding hexamethyldisilane (HMDS) and trimethylchlorosilane (TMCS) to the dried wood samples. The mixtures were then

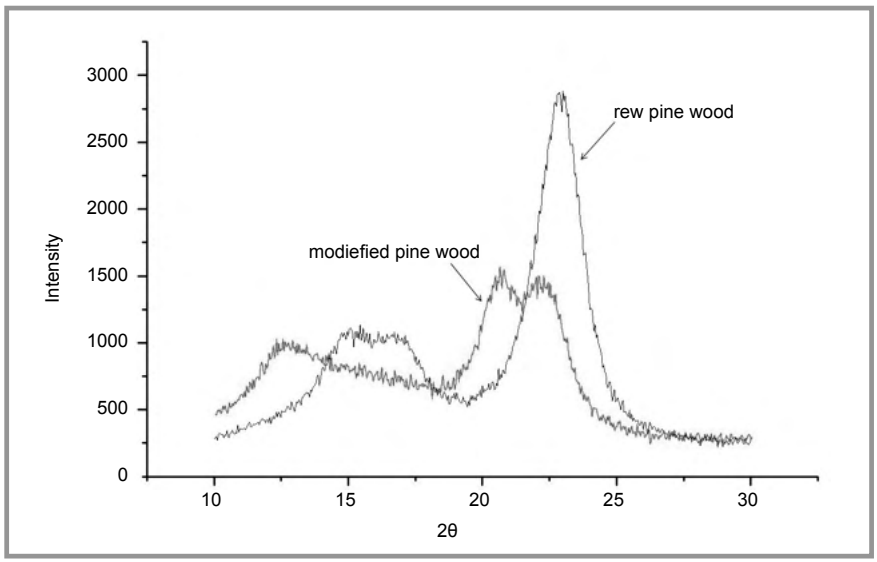


Figure 2. *X-ray diffraction patterns of raw wood and modified wood.*

stirred in a bath with ultrasound. Finally the samples were left at room temperature for 18 h and then analysed by gas chromatography.

Acid hydrolysis

The aim of acid hydrolysis was to determine the content of glucose derived from cellulose and hemicellulose.

The acid hydrolysis of wood samples was performed with 72% sulfuric acid (VI) in a vacuum oven. Then distilled water was added, and they were left to stand for 24 h. Subsequently the samples were placed in an autoclave at 80 °C for 120 minutes. After cooling to room temperature, barium carbonate was added to the samples in the presence of a bromocresol green indicator.

In the next stage, a standard compound (Sorbitol in distilled water) was added to wood samples, and then they were centrifuged. After centrifugation for 10 min at 8000 rpm, the supernatant was removed and acetone added to it. Subsequently the mixtures were evaporated under inert gas (argon) and then placed in a vacuum oven for 60 minutes. Finally samples were subjected to the silylation process according to the procedure described during methanolysis.

Gas chromatography

The purpose of the chromatographic analysis was to determine the content of simple sugars. A gas chromatograph with a 300 mm column and internal diameter of 0.5 mm was used for the measurement. The samples were dispensed through a flow divider at 240 °C, with an injection volume of 1.0 µl. On the basis of samples from the methanolysis process, the content of simple sugars contained in hemicellulose was determined. While from samples obtained after the hydrolysis process, the content of glucose derived from cellulose and hemicellulose was calculated.

X-ray diffraction

The structures of unmodified and modified pine wood were analysed by means of wide angle X-ray scattering (WAXS) using CuKα radiation at 30 kV and 25 mA anode excitation. The X-ray diffraction pattern was recorded for an angle range of 2θ = 10° – 30° in a step of 0.04°/3 s. The efficiency of transformation of cellulose I (native form) to cellulose II (after chemical modification) was estimated. The deconvolution of peaks was performed by the method proposed by Hindeleh and Johnson [26], improved and programmed by Rabiej [27].

Hot stage optical microscopy

The crystallization of PP in the presence of unmodified and modified pine wood was observed under a polarised optical microscope – Labophot-2 (Nikon), equipped with a Linkam TP93 hot stage. It was connected to a Panasonic CCD camera and to a computer. Samples were prepared by embedding wood between two films of PP. All the composite samples were first heated at 200 °C and kept at this temperature for 5 min in order to eliminate their thermal history. Then the samples were cooled down at a rate of 40 °C/min to 136 °C, at which the crystallisation process took place. The growth of the transcrystalline layer was determined on the basis of observations of the PP crystallisation process in the presence of wood of various types.

Results and discussion

Effect of chemical modification of wood on the supermolecular structure

A systematic evaluation of the process in which cellulose I transformed into cellulose II was undertaken. The mercerisation of wood is an important process because it permits the removal of grease from the surface and also partial removal of lignin – compounds that are responsible for the agglomeration of wood in the polymer matrix. It is also known that as a result of this process, it is possible to remove some hemicellulose content. Cellulose, however, undergoes only phase conversion; its content in the sample is constant [28]. The cellulose content in both samples tested herein was 44.7% [29]. Mercerisation leads to decreasing agglomeration potential and better dispersion of filler particles. The alkalisation process is also very important in the context of obtaining high efficiency of the chemical modification process of wood. Therefore the necessity for mercerisation as a step preceding chemical modification follows from the fact that the hydroxyl groups of native cellulose are not sufficiently reactive with the modifiers applied. Moreover the mercerisation process also leads to a change in the crystal structure and in the conversion of cellulose I to cellulose II. XRD patterns of the wood samples are presented in ***Figure 2***.

It can be found that the diffraction patterns of the unmodified wood exhibit three peaks at 2θ = 14.7°, 17° and 22.7°, assigned to cellulose I. Pine wood treated with sodium hydroxide show additional peaks at 2θ equal to ca. 12.5°, 20.5° and 22°, which are assigned to cellulose II. The results calculated show that cellulose I contained in the native wood was converted into cellulose II. The results obtained are consistent with the literature, which describes that the crystal structure of cellulose I is transformed into that of cellulose II, usually upon treatment with NaOH in concentrations higher than 10% [30,31]. Moreover chemical modification caused a significant reduction in crystallinity. Crystallinity index values of the fillers were 65% for untreated wood and 48% for mercerised wood.

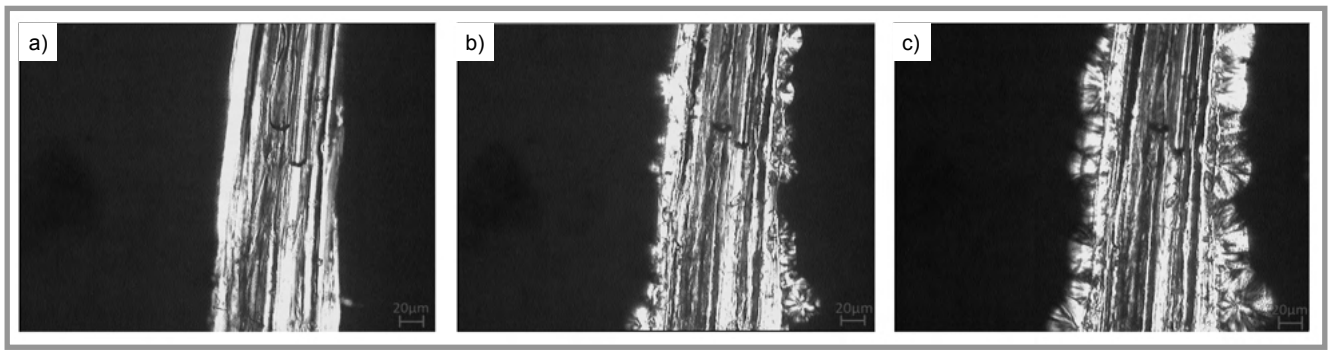


Figure 3. *Crystallization in iPP/unmodified wood at different times of crystallisation: a) 0 min, b) 3 min, c) 6 min.*

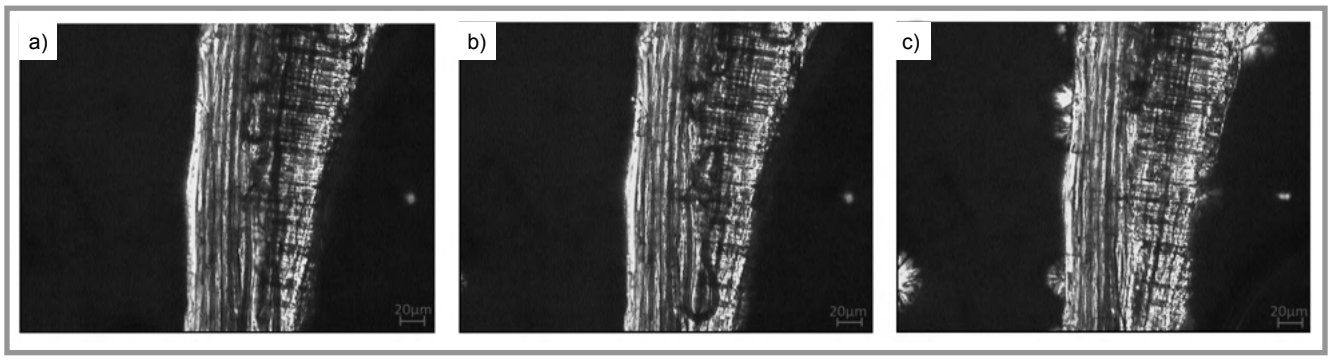


Figure 4. *Crystallization in the iPP/wood modified system at other crystallization times: a) 0 min, b) 3 min, c) 6 min.*

Effect of chemical treatment on the transcrystallization process

Figures 3 and ***4*** illustrate the process of PP crystallisation in the presence of raw and mercerised wood, taking place at 136 °C. After isothermal crystallisation from the melt, a transcrystalline layer was found with crystals having grown perpendicular to the fibre axis. It is clear that the thickness of the TCL layer increases with time. However, crystallisation of the PP matrix varies significantly with the kind of wood surface.

Optical micrographs show that both the surface of raw and chemically treated wood generate the formation of transcrystalline structures in each composite system, but with different effectiveness. The development of PP transcrystallinity on unmodified pine wood is clearly shown in ***Figure 3***. This wood acts as nucleating agent for PP as nucleation occurs preferentially along the wood. In this case, the largest nucleation densities and crystallisation rates of the polypropylene layer were recorded. The treatment of pine wood with an alkaline chemical leads to definite deterioration of the ability to form TCL structures (***Figure 4***). The nucleation density for these systems is much smaller compared to composites containing raw pine wood. The microscopic pictures show that polymorphic transformation of cellulose I to cellulose II modified the nucleation ability of the wood surface, thereby reducing the density of the transcrystalline layer. It is worth adding that the formation of a transcrystalline layer in samples containing modified wood (cellulose II) may also be caused by cellulose residues with the polymorph I variant. It should be noted that it is not possible to achieve a full conversion of cellulose I to cellulose II as a result of the action of alkali [30]. In summary, differences in the cellulose I/cellulose II content at the wood surface have a decisive effect on the formation of transcrystallinity.

On the basis of the tests conducted, the induction time for the PP/raw wood and PP/modified wood systems was determined. A comparison of these values is shown in ***Table 1***.

It is evident that the induction time for PP to nucleate on the raw wood is much shorter than on the modified wood. Moreover for the PP/unmodified wood composite, the growth rate of the TCL layer was higher than that for the composite with treated wood. It is clearly visible that the mercerisation of pine wood exerted a significant influence on reducing the nucleation ability of the wood surface. The highest activity was determined in the unmodified wood.

According to some authors [24, 32-35], chemical modification of the filler leads to a decrease in its nucleation abilities. Also in our studies [11] mercerisation led to the development of transcrystallisation layers, but with very poor effectiveness. However, the influence of the chemical treatment of the lignocellulose component on the development of TCL structures has not been fully recognised and is controversial. There are reports in the

Table 1. *Induction time and growth rate of the transcrystalline layer in the composite materials.*

	Induction time, s	The growth rate of the transcrystalline layer, μm/min
PP/raw pine wood	44	6
PP/modified pine wood	160	1.5

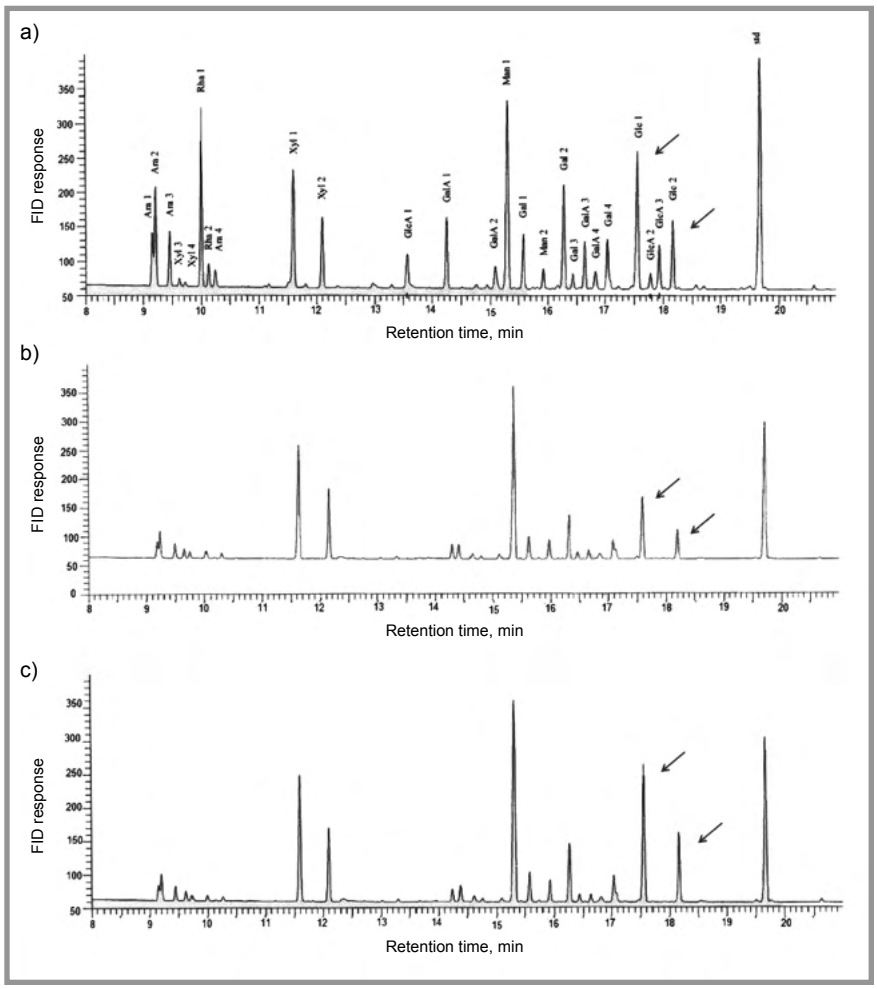


Figure 5. *Chromatograms showing the content of simple sugars derived from hemicellulose: a) calibration solution, b) raw pine and c) modified pine.*

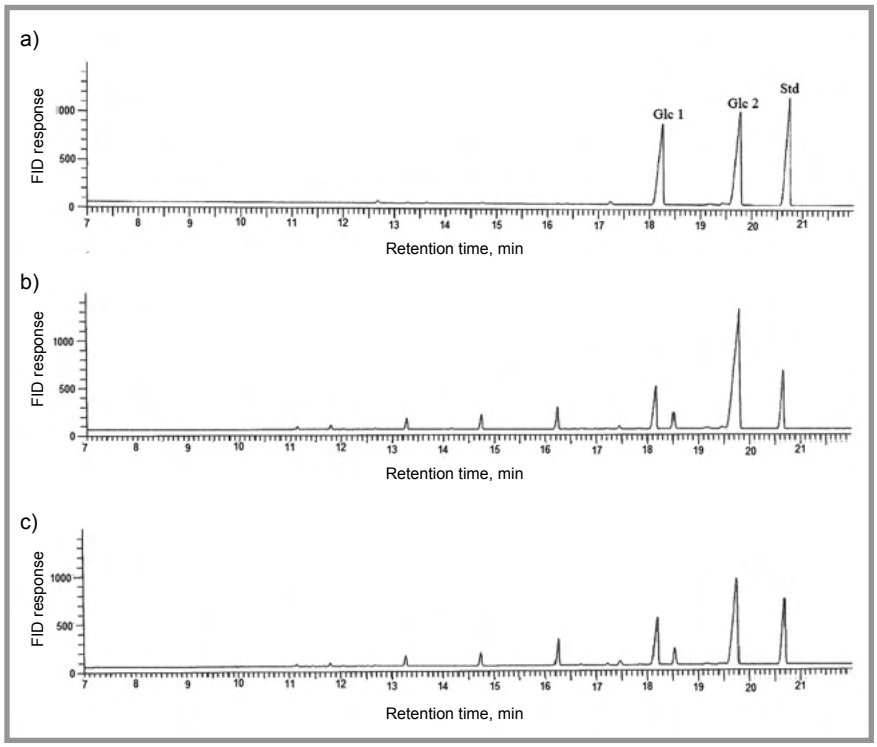


Figure 6. *Chromatograms showing the content of simple sugars derived from hemicellulose and cellulose: a) calibration solution, b) raw pine wood, c) modified pine wood.*

literature that the main factor responsible for reduction in the nucleation ability of the treated wood surface is the removal of low-molecular constituents [11], topography and surface energy [15]. Problems in explaining the real effect of the chemical modification of wood on the nucleation ability of composites can follow from disregarding factors related to the chemical compositions of lignocellulosic materials. Differences between the transcrystalline growth of polypropylene in the presence various fillers can be explained by analysis of the contents of simple sugar derived from wood. The problems discussed above are considered in the next section.

Analysis of the chemical composition of wood

The quantification of individual sugars derived from hemicellulose was determined by gas chromatography. The analysis was based on the peak area, taking into account the internal standard in the calculation. A chromatogram of the calibration solution is shown in ***Figure 5.a***, while chromatograms of individual sugars derived from hemicellulose is shown in ***Figures 5.b*** and ***5.b***.

The chromatograms obtained for raw wood and modified wood are similar. However, it is possible to notice variation in the heights of glucose peaks (arrows in the Figures), which indicates the variation in sugar content. The content of simple sugars derived from hemicellulose is summarised in ***Table 2***.

On the basis of ***Table 1***, it can be seen that the content of compounds such as arabinose, xylose, galactose, mannose, rahmnose, glucuronic acid, galacturonic acid, and 4-O-methyl modifications of glucuronic acids is comparable in both samples. However, it was found that the hemicellulose-derived glucose content in the samples subjected to chemical modification is much more (52 mg/g dry wood) compared to the unmodified systems (25 mg/g dry wood).

The content of glucose derived from hemicellulose and cellulose was determined on the basis of the chromatograms shown in ***Figure 6***. The chromatogram shown in ***Figure 6.a*** shows the calibration solution, while ***Figure 6.b-6.c*** contains chromatograms of raw and modified wood samples. A lower intensity of peaks in the chromatogram of samples of mercerised wood can observed.

Table 2. *Content of sugars, expressed in mg/g, of dry wood derived from hemicellulose of raw and modified pine wood.*

	Arabinose	Xylose	Galactose	Glucose	Mannose	Rahmnose	Glucuronic acid	Galacturonic acid	4-O-Methyl modifications of glucuronic acids
Raw pine wood	15	57	23	25	70	1.8	1.32	11	7
Modified pine wood	14	61	29	52	69	1.6	2.75	8	7

Based on the chromatograms above, calculations of the glucose content originating from cellulose and hemicellulose present in both types of wood subjected to acid hydrolysis were performed (***Table 3***). It can be observed that the amount of glucose derived from hemicellulose and cellulose in raw wood is significantly higher compared to modified wood. After taking into account the content of glucose derived only from hemicellulose (***Table 2***), the content of cellulose derived exclusively from cellulose was determined. It turned out that the content of glucose from cellulose in raw wood is 171 mg/g of dry wood and is more than twice as high as the content of glucose from cellulose in wood subjected to chemical modification.

The results obtained suggest that the action of the alkaline solution (NaOH) could be responsible for the partial molecular degradation of cellulose contained in the wood, as a result of breaking the 1,4-glucosidic bond. As a consequence, cellulose with a lower degree of polymerisation and some intermediate products such as oligosucrose and cellobiose may be present in alkalised wood. This situation may have resulted in a lower content of cellulose-derived glucose due to acid hydrolysis of the modified wood. The results are consistent with x-ray examinations, in which a significant reduction in the crystallinity of the chemically treated wood was found. It is known that arranged areas are formed in wood by cellulose particles. Lowering the crystallinity may mean degradation of cellulose chains. The hypothesis above is also consistent with literature reports, which confirm that the treatment of cellulose with concentrated solutions of hydroxides reduces the crystallinity of cellulose [36].

The results of the chemical composition of wood, with particular emphasis on glucose content, can be perfectly used to interpret the nucleation activity of raw and modified wood. Raw wood containing a high content of glucose derived from cellulose is responsible for obtaining a high nucleating activity during the crystallizsation of polypropylene. In the case of modified wood, a significant reduction in the glucose content was found, which also results in a reduction in the nucleating capacity of this type of filler. A high content of glucose in raw wood also indicates a high value of the cellulose polymerisation degree. It is known from the literature that cellulose is responsible for obtaining high nucleation activity [24, 25, 37]. Our previous studies [29] also showed that as the content of cellulose is reduced in wood treated with γ-radiation, a decrease in nucleation activity is observed. In this study, it was shown that the content of glucose in wood, which is indirectly related to the degree of polymerisation, also determines the nucleating ability in composite systems. A filler with a high content of glucose from cellulose is responsible for the generation of transcrystalline structures. The results may help to explain many controversies recorded in the literature that describe a different effect of chemical modifications applied during the formation or absence of formation of transcrystalline structures, and the variation in mechanical properties obtained. A valuable conclusion from the research conducted is the necessity to take into account the change in the chemical composition of wood in the selection of adhesion modifiers in polymer-lignocellulose filler systems.

Table 3. *Content of glucose of dry wood, expressed as mg/g.*

Sample	Glucose content derived from cellulose and hemicellulose	Glucose content derived from cellulose
Raw pine wood	196	171
Modiefied pine wood	136	84

Conslusions

Differences in the chemistry compounds of wood is a more attractive explanation for variations in nucleating ability. Therefore it is necessary to combine the new results of this work with those published earlier to gain a deeper understanding of the mechanism of transcrystallisation.

The findings made in this study can be briefly summarised as follows:

- Conducting the chemical modification of pine wood with sodium hydroxide is responsible for a significant reduction in the nucleation capacity, which was confirmed by the low nucleation density and low growth rate of transcrystalline layers as well as high values of the crystal induction time.
- Chromatographic examinations showed the very high importance of the chemical composition of wood with respect to the nucleation activity of the filler surface. The chemical modification of wood caused a significant reduction in the content of glucose derived from cellulose contained in the wood, indicating the possible course of cellulose depolymerisation processes and the formation of degradation products of lower molecular weight. Studies have shown that modifying wood does not significantly affect the content of other wood components.

The relationship between the chemical composition of wood and its nucleation activity was found. The formation of transcrystalline structures is possible for composites with a lignocellulosic filler with a high content of glucose from cellulose. Carrying out mercerisation is responsible for a significant reduction in the content of this simple sugar. The reduction in glucose content in the modified wood resulted in a decrease in the rate of formation of transcrystalline layers and lower density of nucleation. The results obtained indicate that the remaining wood components do not affect its nucleation activity.

Acknowledgements

This research was funded by Poznan University of Technology, grant no. 03/32/DSPB/0803. The authors would like to thank Ms. Marta Stefaniak for help in developing the methodology of chemical analysis of wood in other system.

References

1. Borysiak S, Doczekalska B. The influence of chemical modification of wood on its nucleation ability in polypropylene composites. *Polimery* 2009; 54: 820-827.
2. Bhaskar J, Haq S, Pandey AK, Srivastava N. Evaluation of properties of propylene-pine wood Plastic composite. *J. Mater. Environ. Sci.* 2012; 3: 605-612.
3. Sanjay MR, Madhu P, Jawaid M, Senthamaraikannan P, Senthil S, Pradeep S. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. *J. Clean. Prod.* 2018; 172: 566-581.
4. Ansari F, Granda LA, Joffe R, Berglund L, Vilaseca F. Experimental evaluation of anisotropy in injection molded polypropylene/wood fiber biocomposites. *Compos. Part. A-Appl. S.* 2017; 96: 147-154.
5. Borysiak S, Paukszta D, Helwig M. Flammability of woodepolypropylene composites. *Polym. Degrad. Stabil.* 2006; 91: 3339-3343.
6. Girones J, Vo L, Haudin J, Freire L, Navard P. Crystallization of polypropylene in the presence of biomass-based fillers of different compositions. *Polymer* 2017; 127:220-231.
7. Thakur V, Thakur M. Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. *Carbohyd. Polym.* 2014; 109: 102-117.
8. Yáñez-Pacios AJ, Martín-Martínez MJ. Surface modification and improved adhesion of wood-plastic composites (WPCs) made with different polymers by treatment with atmospheric pressure rotating plasma jet. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2017; 77: 204-213.
9. Joffre T, Segerholm K, Perssona C, Bardage S, Luengo Hendriks C, Isaksson P. Characterization of interfacial stress transfer ability inacetylation-treated wood fibre composites using X-ray microtomography. *Ind. Crop. Prod.* 2017; 95: 43-49.
10. Revol JF, Goring D A I. On the mechanism of the mercerization of cellulose in wood. *J. Appl. Polym. Sci.* 1981; 26: 1275-1282.
11. Borysiak S. Fundamental Studies on Lignocellulose/Polypropylene Composites: Effects of Wood Treatment on the Transcrystalline Morphology and Mechanical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013; 127: 1309-1322.
12. Hill C A S. Wood Modification. Chemical, Thermal and Other Processes. Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 2006.
13. Burley J, editor. Encyclopedia of forest sciences. Oxford: Elsevier Ltd; 2004.
14. Dányádi L, Janecska T, Szabó Z, Nagy G, Móczó J, Pukánszky B. Wood flour filled PP composites: Compatibilization and adhesion. *Compos. Sci. Technol.* 2007; 67: 2838-2846.
15. Wang C, Liu CR. Transcrystallization of polypropylene composites: nucleating ability of fibres. *Polymer* 1999; 40: 289-298.
16. Quan H, Li Z, Yang M, Huang R. On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* 2005; 65: 999-1021.
17. Huanga J, Xua C, Wu D, Lv Q. Transcrystallization of polypropylene in the presence ofpolyester/cellulose nanocrystal composite fibers. *Carbohyd. Polym.* 2017; 167: 105-114.
18. Wang K, Guo M, Zhao D, Zhang Q, Du R, Fu Q, Dong X, Han C. Facilitating transcrystallization of polypropylene/glass fiber composites by imposed shear during injection molding. *Polymer* 2006; 47: 8374-8379.
19. Wang C,. Liu CR. Transcrystallization of polypropylene on carbon fibres. *Polymer* 1997; 38: 4715-4718.
20. Wan Y, An F, Zhou P, Liu Y, Lu C, Chen H. Effect of the polymorphs of cellulose on its pyrolysis kinetic and char yield. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2017; 127: 223-228.
21. Chen X, Chen J, You T, Wang K, Xu F. Effects of polymorphs on dissolution of cellulose in NaOH/ureaaqueous solution. *Carbohydrate Polymers* 2015; 125: 85-91.
22. Gupta PK, Uniyal V, Naithani S. Polymorphic transformation of cellulose I to cellulose II by alkali pretreatment and urea as an additive. *Carbohyd. Polym.* 2013; 94: 843-849.
23. Gray DG. Polypropylene transcrystallization at the surface of cellulose fibers. *Polym. Lett.* 1974; 12: 509-515.
24. Quillin DT, Caulfield DF, Koutsky JA. Crystallinity in the polypropylene/cellulose system. I. Nucleation and crystalline morphology. *J. Appl. Polym. Sci.* 1993; 50: 1187-1194.
25. Felix JM, Gatenholm P. Effect of transcrystalline morphology on interfacial adhesion in cellulose/polypropylene composites. *J. Mater. Sci.* 1994; 29: 3043-3049.
26. Hindeleh A M, Johnson D J J. The resolution of multipeak data in fibre science. *Phys. Appl. Phys.* 1971; 4: 259-263.
27. Rabiej S. A comparison of two X-ray diffraction procedures for crystallinity determination. *Eur. Polym. J.* 1991; 27: 947-954.
28. Oka D, Kobayashi K, Isobe N. et al. Enzymatic hydrolysis of wood with alkaline treatment. *J Wood Sci.* 2013; 59: 484.
29. Borysiak S. A study of transcrystallinity in polypropylene in the presence of wood irradiated with gamma rays. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010; 101: 439-445.
30. Borysiak S, Garbarczyk J. Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerization. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 2003; 11, 5(44): 104-106.
31. Dinand E, Vignon M, Chanzy H, Heux L. Mercerization of primary wall cellulose and its implication of cellulose I → cellulose II. *Cellulose* 2002; 9:7-18.
32. Amash A, Zugenmaier P. Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre–polypropylene composites. *Polymer* 2000; 41: 1589-1596.
33. Lenes M, Gregersen OW. Effect of surface chemistry and topography of sulphite fibres on the transcrystallinity of polypropylene. *Cellulose* 2006; 13: 345-355.
34. Arbelaiz A, Fernandez B, Ramos JA, Mondragon I. Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: Effect of treatments. *Thermochimica Acta* 2006; 440: 111-121.
35. Lee BG, Lee S, Via BK. Influence of surface morphology of the kraft pulp fibers on the growth of the transcrystalline layer of polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010; 116: 1958-1966.
36. Ishikawa A, Okano T, Sugiyama J. Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III and IV. *Polimer* 1997; 38: 463-468.
37. Wittman JC, Lotz B. Epitaxial crystallization of polymers on organic and polymeric substrates. *Prog. Polym. Sci.* 1990; 15: 909-948.

❑ ***Received 17.11.2017 Reviewed 15.02.2018***

Publikacja P3

Borysiak S., Grząbka-Zasadzińska A., **Odalanowska M**., Skrzypczak A., Ratajczak I.

The effect of chemical modification of wood in ionic liquids on the supermolecular structure and mechanical properties of wood/polypropylene composites

Cellulose, 2018, 25, 4639-4652

IF (2018): 3,917; MEN: 45

Cellulose (2018) 25:4639–4652
https://doi.org/10.1007/s10570-018-1892-2

ORIGINAL PAPER

The effect of chemical modification of wood in ionic liquids on the supermolecular structure and mechanical properties of wood/polypropylene composites

Slawomir Borysiak · Aleksandra Grząbka-Zasadzińska · Majka Odalanowska · Andrzej Skrzypczak · Izabela Ratajczak

Received: 21 December 2017 / Accepted: 5 June 2018 / Published online: 13 June 2018
© The Author(s) 2018

Abstract Effects of chemical modification of wood with innovative ionic liquid on the supermolecular and morphology of wood/polypropylene composites were investigated using X-ray diffraction, hot stage optical microscopy, and differential scanning calorimetry. For the first time the chemical treatment of wood was conducted solely with newly synthesized ionic liquid, didecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. The modification was found to be responsible for significant changes in nucleating abilities of wood in polypropylene matrix. These findings were confirmed by crystallization temperature, crystal conversion, crystallization half-time parameters, as well as observation of transcrystalline structures. Ionic liquid treatment of wood influenced also formation of polymorphic forms of polymer matrix. In contrast to composites with untreated wood, in composites with modified wood filler formation of β-phase of polypropylene was observed. This fact was discussed in view of differences in nucleating activity of lignocellulosic filler, resulting from chemical treatment with ionic liquid. Moreover, a relationship between mechanical properties of composites and the phenomena taking place at the polymer-filler interface, controlled by chemical modifications of lignocellulosic components, was evaluated.

Keywords Polypropylene/wood composites · Chemical treatment · Ionic liquids · Mechanical properties · Supermolecular structure

S. Borysiak (✉) · A. Grząbka-Zasadzińska · M. Odalanowska · A. Skrzypczak
Institute of Chemical Technology and Engineering, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60965 Poznan, Poland
e-mail: Slawomir.Borysiak@put.poznan.pl

I. Ratajczak
Department of Chemistry, Poznań University of Life Sciences, Wojska Polskiego 75, 60625 Poznan, Poland

Introduction

In recent years, a growing interest in thermoplastic composites reinforced with a natural component, such as wood, sisal, jute, hemp, and flax fibre can be noticed. The lignocellulosic materials are biodegradable and their annual biosphere production was estimated to be 90×10^9 metric tons. Thus, they represent the most obvious, renewable resource for production of biocomposites (Feifel et al. 2015; Kalia et al. 2011; Michalska-Pożoga et al. 2016). Moreover, lignocellulosic fibres, due to the strong cellulose backbone structure and high strength/weight ratio, are at an advantage when compared with many conventional reinforcing materials. What is also crucial, they cause less abrasion to the processing machines as do glass fibres, which also give a large amount of ash on combustion (Joseph et al. 1999).

The key problem in producing composite materials is to achieve good interphase adhesion between the polymer matrix and the lignocellulosic filler (Thakur et al. 2013). Moreover, the unmodified lignocellulosic components show a tendency towards aggregation, which is a consequence of the intermolecular interactions (H-bonds) between the molecules of the filler. This tendency is reflected by poor dispersion of the filler in the polymer matrix and deterioration of the mechanical properties of the product (Khoshkava and Kamal 2014; Oksman and Clemons 1998; Zhang et al. 2009b). For this reason many researchers have been searching for methods of chemical or physical modifications of the components. Literature (Burley et al. 2004; Hill 2007; Thakur et al. 2014a) provides numerous methods of chemical modification of lignocellulosic constituents that have been developed. The following derivatives are known: acetates, carboxymethylates, benzoylates, urethanes, (meth)acrylates, carbonates, sulfates, sulfonates, phthalates, tritylates, furorates, maleated esters, isocyanates or ester resins (Bagheri et al. 2008; Edgar et al. 2001; Klemm et al. 2005; Köhler and Heinze 2007; Thakur et al. 2014b; Wu et al. 2004). These modification methods enable improvement of mechanical properties and dimensional stability of the composites (Dominkovics et al. 2007; Faruk et al. 2012; Harper 2009; Zafeiropoulos et al. 2001).

Although there have been quite a number of studies on the chemical modification of lignocellulosic materials, so far, little attention has been paid to the use of ionic liquids for treatment of these fillers. Ionic liquids (IL) are organic salts consisting of organic cation and organic or nonorganic anion with melting temperature below 100 °C (Wasserscheid and Welton 2008). They are characterized with an ability to dissolve organic and nonorganic matter and therefore they are being called solvents of new generation, "green solvents" (Brandt et al. 2013). Currently, chemical modification of lignocellulosic fillers is most commonly realized with use of concentrated, toxic reagents. There is also a necessity to separate particles of the filler from such solutions. Therefore, the great advantage of using ionic liquid in modification process is the fact that this reagent can be easily recovered, purified, and used multiple times. However, it is important to bear in mind that recycling of ionic liquid regards only defined, individual process (e.g. extraction of specific impurities and, or, unreacted substrates with traditional solvents).

Moreover, IL have many attractive properties, including chemical and thermal stability, non-flammability, and immeasurably low vapor pressure (Zhu et al. 2006). Nevertheless, the ionic liquids were firstly synthesized as reagents enabling dissolution of cellulose. They have also been used as solvent for a wide range of modifications of cellulose. Acrylate, benzoylate, carbamate, and choline acetate derivatives of the biopolymer were successfully prepared in many ionic liquids (Bagheri et al. 2008; Liu et al. 2007; Ninomiya et al. 2017; Schenzel et al. 2014; Wu et al. 2004; Xie et al. 2007; Zhang et al. 2009c). It should be stressed that up to now no method of hydrophobization of lignocellulosic fillers with ionic liquids has been developed. Application of newly synthesized ionic liquid enables chemical modification of wood without need to use any other, classical wood modifiers.

It is a well-known fact that the natural fillers can cause changes in morphology and crystallinity of the interphase regions. Some fillers can initiate heterogenic nucleation and significantly influence the course of crystallisation of polymers. Modification of the filler changes its nucleation abilities, leading to alterations in the interactions between the filler and the polymer matrix. However, the character of the change can be also different. According to some authors (Joseph et al. 2003; Lee et al. 2010; Lenes and Gregersen 2006; Son et al. 2000; Zafeiropoulos et al. 2001), chemical modification of the filler leads to a decrease in its nucleation abilities, while according to others (Joseph et al. 2003; Zafeiropoulos et al. 2001), it increases nucleation ability of the filler. A detailed analysis of literature data regarding the influence of the chemical modifications of lignocellulose fillers on supermolecular structure of polypropylene is given in (Borysiak 2013a). Finding a relationship between development of the nucleation ability of lignocellulosic filers and the mechanical properties of the composites is especially important from the application point of view. It is known that the interphase surface transfers the stress appearing in the system. Weak interphase interactions are responsible for appearance of cracks and delamination of the composites, leading to considerable deterioration of the mechanical strength.

Another issue is the influence of polymorphism of the polypropylene matrix (Keith 1959). Interesting

question that needs to be considered is the effect of changes in the interphase adhesion induced by the filler modification on formation of polymorphic structures in PP matrix in the composite systems.

This work is a part of the comprehensive investigation of the influence of chemical modification of wood on the interfacial phenomena, as well as on the properties of lignocellulosic-polypropylene composite materials. The aim of this study was to evaluate the effect of innovative chemical surface treatments of wood with ionic liquid on the supermolecular structure of polypropylene matrix. Moreover, it is expected that the results will enable better understanding of the relationship between the mechanical properties and the nucleation ability of the treated and untreated wood. In order to resolve this issue, the effect of the wood treatment on the properties of the composites must be clearly defined.

Experimental

Materials

Isotactic polypropylene (PP), Moplen HP500 N ($MFI_{230\ °C/2.16\ kg}$—2.4–3.2 g/10 min, isotacticity—95%, T_m = 163–164 °C) produced by Basell Orlen Polyolefins (Plock, Poland) was used as a matrix. The pine wood (*Pinus sylvestris* L.), supplied by Forestry—Kaminska (Poland). Wood samples were cut and screened by the FRITSCH Cutting Mill Pulverisette 19 with rotor speed of 2.800 rpm. Particle characteristics were determined by analysis of SEM micrographs. The average particle size was 0.5–1.0 mm and aspect ratio of the particles (L/D) was in range 5–6. Some irregular particles were also observed but they were not used for determining the particle size distribution.

The wood filler was dried at 70 °C in an air-circulating oven for 24 h prior to use. The moisture content of the pine wood was less than 1 wt%. The unmodified wood was subjected to the process of chemical modification.

Synthesis of innovative ionic liquid

In this work, the innovative method of modification was used. Ionic liquid was prepared by the ion exchange reaction. To aqueous solution of didecyldimethylammonium chloride aqueous, solution of $LiN(SO_2CF_3)_2$ was added (1:1.1) and mixture was stirred at room temperature for 2 h. The aqueous phase was decanted and the product was washed with distilled water until chloride ions were no longer detected using $AgNO_3$. Final product, didecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, was used for the modification of wood. Scheme of the synthesis is shown in reaction 1.

Characterization of ionic liquid

Newly synthesized ionic liquid (Fig. 1) was subjected to nuclear magnetic resonance and rheology tests.

The ^{1}H nuclear magnetic resonance (NMR) and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Brucker spectrometer at 600 MHz with tetramethylsilane as standard for ^{1}H NMR and 150 MHz for ^{13}C NMR. The results of NMR measurements are as follows:

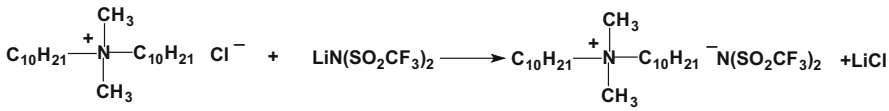
^{1}H NMR (600 MHz, temp. 298 K, DMSO-d_6, TMS): δ [ppm] = 0.85–0.88(t, *J* = *6.9* MHz, 6H); 1.26–1.32(m, 28H); 1.63–1.65(q, *J* = *3.9* MHz, 4H); 2.98(s, 6H); 3.20–3.23(m, 4H);

^{13}C NMR (150 MHz, temp. 298 K, DMSO-d_6, TMS): δ [ppm] = 13.77; 21.60; 22.03; 25.68; 28.38; 28.61; 28.73; 28.83; 31.23; 49.91; 62.89; 116.26; 118.40; 120.53; 122.66.

Shear rheology data of didecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide was collected on an Haake RheoStress 150 rheometer, with a cone and plate geometry and controlled rate mode. The samples were subjected to a steady shear test over a velocity shear rate range of 1–200 s^{-1}, at different temperatures (range 10–60 °C). The measurements were made in both heating and cooling modes. Viscosity of IL as a function of temperature at shear rate of 100 s^{-1} (for heating and cooling mode) is shown in Fig. 2.

Chemical modification of wood with ionic liquid

The dry wood flour was treated at room temperature in ethanol solution of didecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (1:0.2) for 3 h. Vigorous stirring of the slurry was achieved using mechanical stirrer at a rate of 100 rpm. When the time of the reaction expired, the slurry was filtered and the modified wood was extracted with ethanol in the Soxhlet apparatus for 4 h, to eliminate the unreacted ionic liquid. Finally, the wood was dried in the air at an



Reaction 1 Scheme of didecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide synthesis

Fig. 1 Optical image showing synthesized didecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

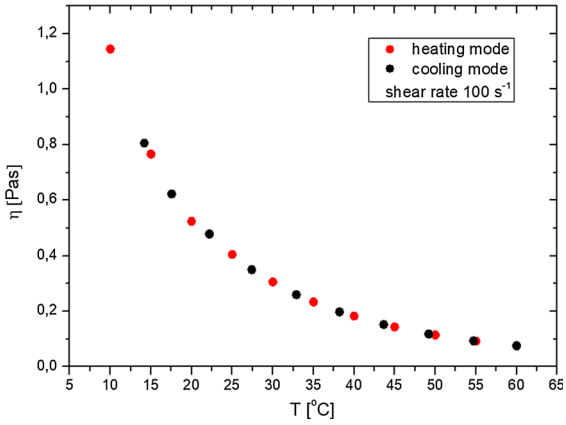


Fig. 2 Viscosity of IL as a function of temperature at shear rate of 100 s^{-1} (for heating and cooling mode)

elevated temperature (ca. 110 °C) until a constant weight. The effectiveness of the modification process of wood was confirmed by the FTIR spectra. For this purpose **w**ood samples were mixed with KBr (Sigma-Aldrich, Germany) at a 1/200 mg ratio. Spectra were registered using an Infinity spectrophotometer by Mattson with Fourier transform at a range of 500–4000 cm^{-1} at a resolution of 2 cm^{-1}, registering 64 scans.

Moreover, Weight Percent Gain (WPG) values were obtained in order to quantitatively follow the modification efficiency of the wood.

Preparation of composite materials

The composites of PP and wood (40 wt%) were produced in a two-stage process. In the first stage, feeding of pellets was performed using extruder with a length-to-diameter ratio L/D = 25. The temperature of the processing zones I (solid conveying zone), II (melting zone), III (pumping zone), and the die were 140, 180, 195 and 195 °C, respectively. The extruder screw speed was 40 rpm. The cooled strands were subsequently pelletized into granules and dried in an oven for 2 h at 105 °C. In the second stage, composite test specimens were injection moulded at 200 °C. The mould temperatures of 30 °C, injection speed of 110 mm/s, and cooling time of samples in injection mould of 30 s were applied. Specimens were prepared according to ISO standard procedure for tensile and impact testing.

X-ray diffraction

The supermolecular structures of composites filled with untreated and treated wood were analysed by means of wide angle X-ray scattering (WAXS) using Cu K α radiation at 30 kV and 25 mA anode excitation. The X-ray diffraction patterns were recorded for the angles in range of 2Θ = 10–30° with step of 0.04°/3 s. Deconvolution of peaks was performed by the method proposed by Hindeleh and Johnson (Hindeleh and Johnson 1971), improved and programmed by Rabiej (Rabiej 1991). After separation of X-ray diffraction lines, the crystallinity index (X_c) of wood after chemical treatment was calculated by comparison of areas under crystalline peaks and amorphous curve. Moreover, the changes in the supermolecular structure of composite materials were investigated. The relative fraction of the β-phase of PP (k) was determined by the Turner-Jones equation

(Jones et al. 1964) and analysed as a function of wood treatments.

Hot stage optical microscopy

Polarized optical microscope Labophot-2 (Nikon) equipped with Linkam TP93 hot stage was used for observation of PP crystallization in the presence of filler. It was connected to Panasonic CCD camera and to a computer. Small pieces of composites film placed on a microscope slide were heated to 200 °C and kept in that temperature for 5 min in order to eliminate their thermal history. The samples were then rapidly cooled to 134 °C, since in this temperature the crystallisation process took place.

The growth of the transcrystalline layer was determined based on observations of PP crystallisation in the presence of pure and modified wood. Nucleation ability of fillers in PP matrix was determined by relationship between transcrystalline thickness and crystallization time. The slope of the straight line represents the crystal growth rate.

Differential scanning calorimetry

The experiments of differential scanning calorimetry were performed with Netzsch DSC 200 calorimeter under dynamic conditions. In stage I samples were heated from room temperature to 200 °C at a rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere and held for 5 min to destroy any residual nuclei. In stage II samples were cooled to room temperature at a cooling rate of 5 °C/min. This procedure was repeated two times and data recorded during the second segment were used for calculations. The kinetic parameters of crystallization of PP in pure wood and treated wood like the crystal conversion (α) and the half-time of crystallization ($t_{0.5}$) were determined. The crystallization temperature (T_c) of the composite materials were determined as the highest temperature of the exothermic peaks. The enthalpy of the endothermic transition was defined as the area below the curve of the transformation. Based on the calculated values for the enthalpy of crystallisation (H), the extent of crystallisation (crystal conversion), α was calculated in accordance to Eq. 1:

$$\alpha = \int_{T_0}^{T} \left(\frac{dH}{dT}\right) dT \Big/ \int_{T_0}^{T\infty} \left(\frac{dH}{dT}\right) dT \qquad (1)$$

where T_o is the onset temperature, T is the temperature at time t, T_∞ is the temperature when crystallization completes, dH is the enthalpy of crystallization.

The half-time of crystallization was obtained from a plot of crystal conversion (α) against time (t). At least three specimens of each composite were tested, standard deviations were determined as well.

Mechanical testing of composites

The tensile properties were measured according to ISO 527 standard. Tensile tests were carried out using a Zwick (model Z020) universal mechanical testing machine with a load cell capacity of 20 kN at a cross-head speed of 1 mm/min for modulus determination and of 50 mm/min for tensile strength and elongation at break measurements. The tensile strength and modulus were determined from the stress–strain curves. Charpy impact strength tests were conducted on notched samples according to ISO 179 standard with a Zwick 5102 impact test device. At least ten replicates were tested for each property under each formulation.

Results and discussion

Analysis of chemical modification of wood filler with ionic liquid

Figure 3 shows FTIR spectra of pine wood after the reaction with didecyldimethylammonium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide in different wavenumber (a (4000–500 cm^{-1}) and b (1600–1000 cm^{-1}). The presented spectra showed changes in the structure of wood filler treated with the ionic liquid (spectra B) in comparison to untreated wood (spectra A). Spectra of wood after the reaction with ionic liquid contain a band at 1350 cm^{-1} characteristic of the S = O and –O–N bonds, a band at 1195 cm^{-1} characteristic of S = O, a band at 1140 cm^{-1}, which indicate the presence of stretching vibrations of the CF_3 bonds as well as a band at 1060 cm^{-1} characteristic of the C–N bond. It is worth emphasizing that not only the presence of these bands in spectra of wood after the reaction with ionic liquid and after leaching with water but also chemical interactions between hydroxyl groups from wood and the ammonium group from

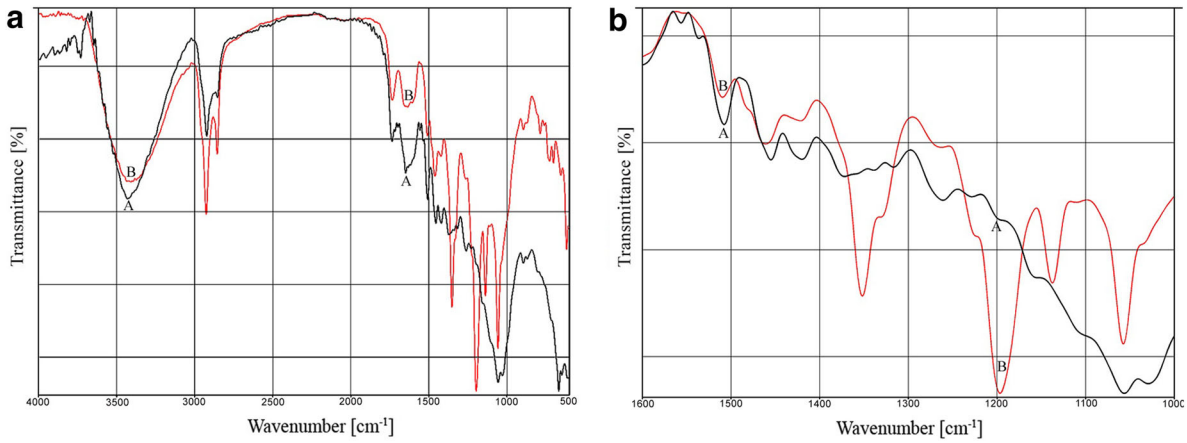


Fig. 3 FTIR spectra of untreated wood (A) and wood treated with ionic liquid (B) **a** (4000–500 cm^{-1}) and **b** (1600–1000 cm^{-1})

the ionic liquid were confirmed in a study by Woźniak et al. (2017). In this work chemical interaction between wood and didecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide was confirmed by elemental analysis. Additionally, our data indicate modification of wood with ionic liquid cause increase in the WPG (ca. 7%). These results were also confirmed in a study by Lee et al. (2014).

FTIR and elemental analysis indicate chemical interaction between wood and ionic liquid. The proposed interaction between hydroxyl groups of wood and the ammonium groups from the ionic liquid occurring during the modification process is illustrated in Fig. 4.

The WAXS tests conducted on wood fillers show changes in their supermolecular structures. In Fig. 5 characteristic diffraction peaks at 2Θ ca. 15°, 17°, and 22° coming from polymorphic form of cellulose I were observed.

It can be seen that intensities of these peaks originating from untreated wood are higher than for treated wood. Calculations have shown that ionic liquid treatment was responsible for lowering degree of crystallinity of wood down to 48% (for unmodified wood X_c = 64%). The observed decrease of crystallinity degree can be ascribed to limitation of inter- and intra-molecular hydrogen bonds within the cellulose crystalline region. It results from the reaction of the ionic liquid with the hydroxyl groups of the cellulose, which in consequence led to a decrease in the crystallinity. Decrease of crystallinity degree, caused by change in mobility of cellulose chains, was also observed for other cellulosic fillers and modifiers, e.g. 1-allyl-3-methylimidazolium chloride and dimethylsulfoxide (Xu et al. 2008). Moreover, the results of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirm changes in the H-bond network of cellulose after ionic liquids treatment, too (Zhang et al. 2009a).

Effect of treatment on the nucleation ability of wood in polypropylene matrix

Research on defining the nucleating abilities of the filler surface is crucial since fillers can play an important role in process of polymer matrix crystallization and in consequence, define the mechanical properties of composites. An additional factor requiring consideration is the fact that the surface of the wood filler can be also modified. It should be emphasized that until now ionic liquid treatment was not applied in order to enhance the adhesion in wood composite materials.

Differential scanning calorimetry tests were carried out to examine the influence of the chemical treatment of wood on its nucleating abilities. In Fig. 6 typical exothermic behavior of PP and PP/wood composites are presented.

Peaks in thermograms show the crystallization process of PP. Addition of wood filler to polymer matrix caused the peaks to shift towards higher temperatures. A relationship between the crystallization temperature and filler type can be observed. Incorporation of unmodified wood into PP matrix resulted in significant increase of T_c (by 9 °C). On the other hand, ionic liquid treatment induced less

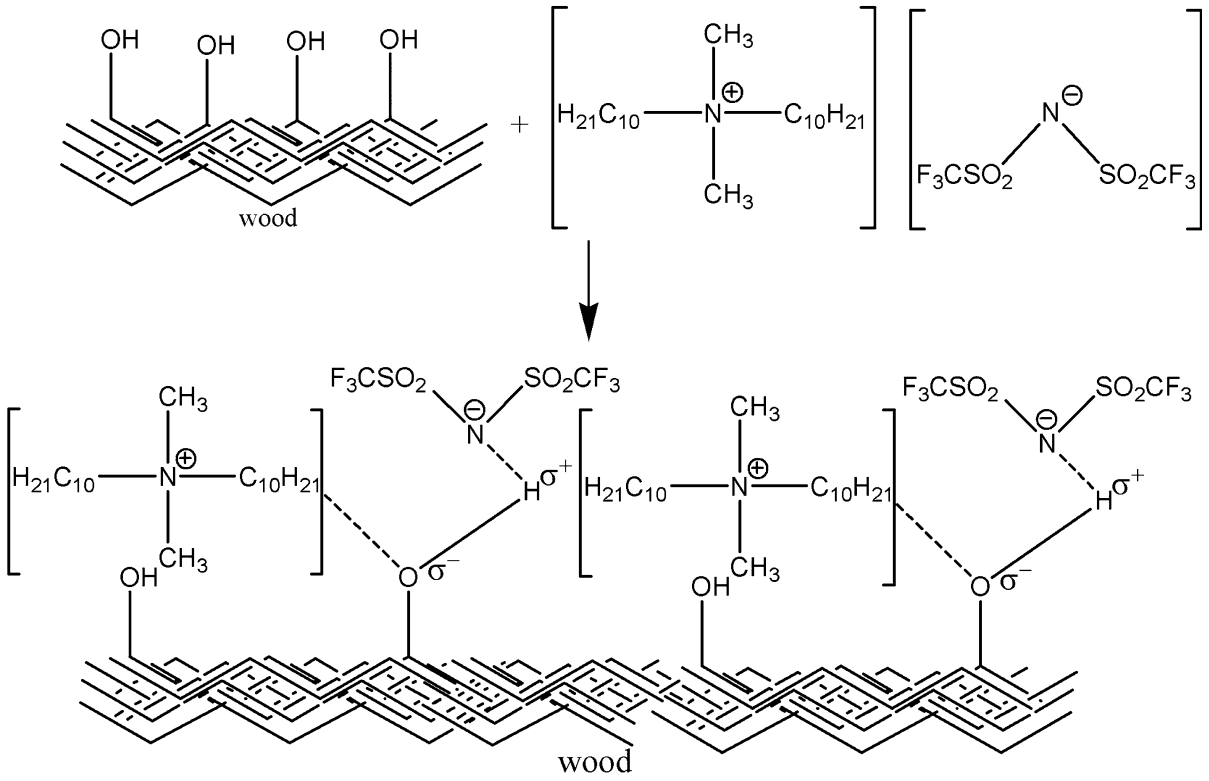


Fig. 4 Proposed mechanism of interaction between hydroxyl groups from wood and the didecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

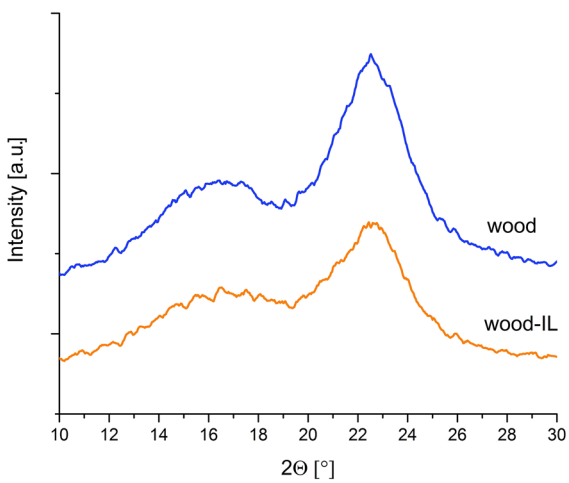


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of pure wood and wood modified with ionic liquids

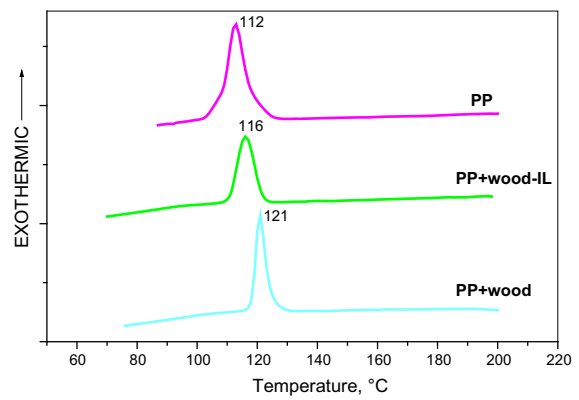


Fig. 6 DSC exotherms of PP and composite materials

significant increase of T_c—only by 4 °C. The obtained T_c values indicate that pine wood treated with IL used as a filler for PP is characterized with lower nucleating abilities.

In order to confirm the influence of ionic liquid modification on nucleating abilities of the wood filler the crystal conversion and crystallization half-times were defined. Figure 7 shows crystal conversion curves for composites and unfilled PP.

The shape of crystal conversion curves confirms the significance of chemical modification of the wood—

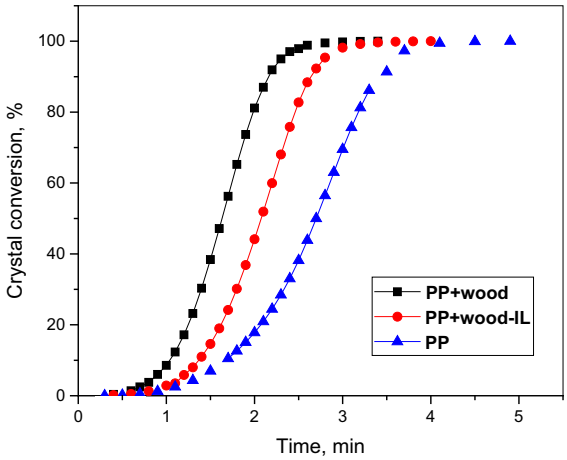


Fig. 7 The crystal conversion of PP matrix and composite materials

the highest crystal conversion rate was observed for composites with unmodified wood. Chemical treatment with IL was responsible for lowering the crystal conversion rate. However, values obtained for such composites were still higher than for PP matrix. Moreover, in comparison to unfilled PP, incorporation of each type of the wood filler caused a decrease of crystallization half-times (Table 1). Composites with modified wood were characterized with higher values of crystallization half-times ($t_{0.5}$ = 2.1 min) than composites with unmodified wood ($t_{0.5}$ = 1.6 min).

The determined kinetic parameters unambiguously show that chemical treatment of wood with didecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide decreases the nucleating abilities of surface of the filler.

The obtained result are in line with other papers (Amash and Zugenmaier 2000; Arbelaiz et al. 2006; Borysiak 2007; Lee et al. 2010; Lenes and Gregersen 2006) in which decrease of nucleating abilities of the modified lignocellulosic fillers was noticed. These changes were discussed in terms of numerous factors

Table 1 The half-time of crystallization of PP and the composite materials

Sample	Half-time of crystallization (min) (SD)
PP	2.7 (± 0.18)
PP + wood	1.6 (± 0.11)
PP + wood-IL	2.1 (± 0.14)

such as topography of the surface, polymorphism, chemical composition, and thermal conductivity. It is worth emphasizing that there is no unambiguous data regarding the characteristics of surfaces that are active in heterogeneous nucleation process. However the mechanism of this process is still not fully understood.

In Fig. 8 the crystallization process of PP in presence of two types of filler, at 136 °C, is presented.

In Fig. 8a formation of transcrystalline structures of polymer matrix in presence of untreated wood filler can be observed. Such phenomena, called transcrystallization, is related to the surface of the filler that has a lot of active sites which are potentially responsible for high density nucleation. As a consequence, crystallites in polymer matrix tend to grow in a direction

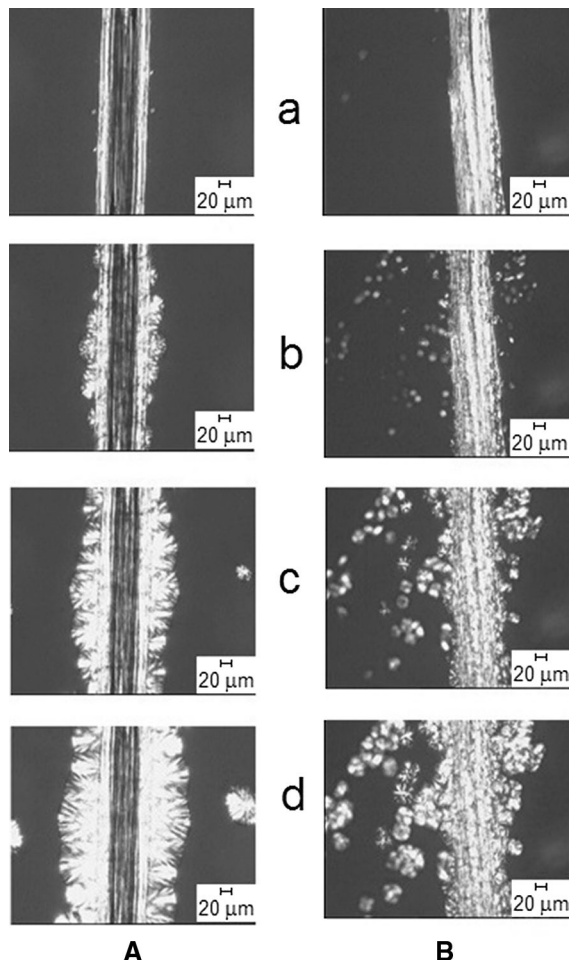


Fig. 8 Optical micrographs of PP morphologies obtained in the presence of: **A** crude wood, **B** wood modified with ionic liquid after (**a** 1 min, **b** 2 min, **c** 4 min, **d** 6 min)

perpendicular to the surface of the filler. The transcrystallization can take place only if energetic conditions of the nucleation process are more favorable on the surface of the filler than in bulk of the polymer (Karger-Kocsis 1994).

The crystallization process is completely different in presence of ionic liquid treated wood (Fig. 8b). In this case, formation of large amounts of small spherulites in polymer was observed. The transcrystalline layer was formed, too, but its density was very low. That means that the chemical modification of the filler decreased the nucleating activity of its surface. Moreover, the crystal growth rate of transcrystalline layer for composite with untreated wood was 14.4 μm/min. Composite systems containing wood after modification with ionic liquid were characterized by lower growth rates (ca. 4.2 μm/min).

Even though transcrystalline structures are an important factor that needs consideration during formation of composites, mechanism of their formation is still not fully understood. Furthermore, relations between the chemical treatment of lignocellulosic fillers and formation of transcrystalline structures are very divergent. Nonetheless, literature studies have shown that different types of chemical treatment have a distinct influence on the nucleating abilities of surface of the filler. An analysis of published papers shows that chemical modification can either decrease nucleating abilities of lignocellulosic filler (Amash and Zugenmaier 2000; Arbelaiz et al. 2006; Borysiak 2013a, b; Gray 1974; Lee et al. 2010; Lenes and Gregersen 2006; Quillin et al. 1993) or on the contrary, enhance its nucleating abilities (Joseph et al. 2003; Zafeiropoulos et al. 2001). Based on literature data, it is known that transcrystallization results from molecular interactions between PP and cellulose (Felix and Gatenholm 1994). Proper configuration provides interactions between methyl groups of PP and glycosidic bonds present on surface of the cellulose. Electron density around methyl group is high enough to enable formation of van der Waals interactions with atom of oxygen present in glycosidic bond. Distance between two methyl groups (along c axis) is 0.65 nm and is comparable to the distance between oxygen atoms in glycosidic bond (0.66 nm). This compatibility of dimensions may be a reason for transcrystalline structures formation abilities. Also Quillin (Quillin et al. 1993) stated that there is a strong dimensional adjustment between cellulose chains (0.82 nm) and methyl groups of PP (0.84 nm). Such molecular compatibility is believed to determine the epitaxial growth of transcrystalline layers on the surface of cellulose. It is likely that the chemical modification of wood, caused some changes in molecular sizes of cellulose, and thus had a negative influence on crystallographic adjustment of cellulose and PP. The conducted WAXS studies have shown that a decrease of crystallinity degree of wood modified with IL is a result of restrictions in inter- and intramolecular hydrogen bonds within the cellulose crystalline region. Consequently, a crystallographic adjustment between cellulose chains and macromolecules of PP becomes impaired. Moreover, another aspect that needs to be taken into consideration is surface and topography of the wood particles. Based on literature (Borysiak 2009) it is known that chemical modification of lignocellulosic fillers causes smoothing of their surface and, in result, lowering their nucleating activity. Greater roughness of the native wood surfaces causes thermal stress concentration and enhances the nucleating process. On the other hand, modification of wood with ionic liquid causes smoothing of wood surface, and in consequence the thermal stress that is responsible for transcrystallization is sufficiently small.

Effect of chemical modification of wood on the supermolecular structure of composite materials

The aim of WAXS studies was to analyze the influence of chemical modification of wood on formation of supermolecular structure of composites obtained in typical processing conditions. An important factor determining formation of hexagonal form of PP during extrusion and injection molding processes are shearing forces (Garbarczyk et al. 2002; Leugering and Kirsch 1973; Varga and Karger-Kocsis 1996).

The X-ray diffraction patterns show the crystallisation of PP in the presence of unmodified and modified with IL wood (Fig. 9).

In the diffraction curves a peak coming from β-phase of PP (at $2\Theta = 16.2°$) and peaks coming from monoclinic α-PP can be distinguished. There was a great divergence in intensity of peak coming from hexagonal form of PP. Unfilled PP was characterized with the lowest, 5%, content of β-phase. Introduction into polymer matrix with 40% of untreated wood led to

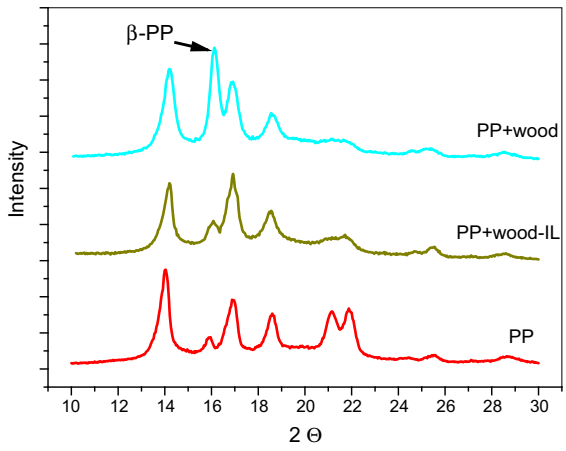


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of PP matrix and composites with various fillers

formation of high amounts, ca. 36%, of hexagonal form of PP. The value calculated for composite filled with modified wood turned out to be surprising, since there was only 8% of β-PP, which is comparable to the result obtained for unfilled polymer matrix.

This interesting result should be discussed in terms of two aspects. Firstly, it can be seen that composites with the ionic liquid modified wood are characterized with lower amount of β-PP. It can be presumed that decreased roughness of the modified wood filler resulted in presence of lower shear forces which are known to be responsible for β-PP formation. Similar results were reported by Xie (2002), who studied PP composites filled with sisal fibers. An enhanced adhesion, resulting from addition of SEBS compatibilizer, was found to decrease the content of hexagonal form of PP. Authors state that the chemical treatment changed the topography of surface of cellulosic fillers. This idea is also confirmed by other authors, who tested PP composites with flax (Zafeiropoulos et al. 2002) and Kevlar fibers (Wang and Liu 1999). Also in our previous research (Borysiak 2009) chemical modification of wood with acid anhydrides was found to be responsible for decrease of content of β-form of PP. Moreover, SEM studies have shown that applied modification introduced significant changes in topography of wood. Untreated wood was characterized with the highest roughness of the surface, whereas chemically treated sample was definitely smoother.

The second possible explanation of the variation in the amount of the hexagonal form versus kind of fillers may be related to the kinetic aspect of formation of both polymorphic structures of isotactic PP. In comparison with the composites containing the untreated wood, the chemical modification of wood with IL decreased its abilities to form β phase of PP. Transformation from β-PP to more stable form of α-PP is known to be a characteristic feature of the polymorphism of PP (Lezak et al. 2006; Lotz 1998; Varga 1986). The observed differences in amount of each polymorphic form of PP are a result of chemical modification of the wood filler and can be interpreted in terms of changes in nucleating abilities of the surface of the wood, which was already discussed in part 3.2.

It can be stated that deterioration of the nucleating abilities of the lignocellulosic filler after chemical modification facilitates the β → α phase conversion. It was noted that for composites containing filler with low nucleating abilities (ionic liquid treated wood), not only the speed of formation of the transcrystalline structures, but also crystal conversion rate was slower. In such composites also crystallization half-times were longer. That may promote relaxation processes and β → α phase conversion.

Effect of treatment on the mechanical properties

It is believed that chemical treatment of the filler enhances the mechanical properties of composites containing such modified filler. Our findings are in line with this hypothesis. Table 2 presents tensile strength (Rg), Young's modulus (E), elongation at break (ε), and impact strength parameters obtained for tested specimens.

The results show that the use of both, modified and unmodified filler influences the mechanical properties of PP composites. However, composites with ionic liquid treated wood were characterized with higher values of all tested parameters than composites with untreated wood.

In comparison with matrix, addition of untreated and treated wood caused the tensile strength to increase to 34.5 and 38.6 MPa, respectively. The possible explanation of this behavior may be enhanced stress transfer between the wood and the polymer matrix. It should be noted that the modification of wood was responsible for changes in values of tensile strength parameter. That is a result of improved interfacial adhesion between polymer matrix and wood fillers.

Table 2 Tensile mechanical properties and impact strength of PP and composite materials

Sample	Rg (MPa)	E (GPa)	ε (%)	Impact strength (kJ/m^2)
PP	30.40 ± 0.08	1.58 ± 0.11	487.00 ± 22.10	56.40 ± 0.77
PP + wood	34.50 ± 0.41	2.41 ± 0.22	3.10 ± 0.72	25.90 ± 1.65
PP + wood-IL	38.60 ± 0.19	2.63 ± 0.13	9.40 ± 0.11	29.70 ± 1.89

Similar relationship was observed for Young's modulus, however the highest value of Young's modulus, 2.63 GPa, was noted for composite containing modified wood. The explanation is similar to that of the tensile strength. The tensile modulus increased with the use of modified fillers, which is believed to be due to better interfacial bonding between the modified filler and matrix.

As expected, the incorporation of wood fillers in polymer matrix was responsible for a major decrease of ductility. Elongation at break for PP reached value of 487%, whereas for composite with untreated wood the value of this parameter dropped to ca. 3%. For composites with ionic liquid treated wood the elongation at break was found to be 9.4%. Stronger interphase interactions resulting from modification of wood with ionic liquid are responsible for increase of elongation at break in such composites. As opposed to materials with unmodified wood that were characterized with brittleness, materials with ionic liquid treated wood had definitely wider range of elastic deformations.

Values of all mechanical parameters obtained for PP are consistent with literature (Borysiak 2013a). Composites containing wood were characterized with slightly higher values of tensile strength and elastic modulus than matrix. This strengthening effect observed for samples with ionic liquid treated wood may be attributed to better adhesion between components of the composite (Croitoru et al. 2018). The increased adhesion, enabling more efficient stress transfer in composite system, is most likely a result of increased wettability of the wood fibers. This hypothesis is also supported by the research of Mahmood et al. (Mahmood et al. 2015), who investigated composites fabricated from lignocellulosic biomass pretreated with ionic liquids.

The impact strength of unfilled polymer matrix reached the value of 56.4 kJ/m^2. Results show that addition of wood flour, both untreated and treated, caused the impact strength to decrease to 25.9 and 29.7 kJ/m^2.

The decrease of impact strength noted for composites with wood can be associated with introduction into polymer matrix weak interfacial regions in which stress concentration occurs (Nygård et al. 2008). Presence of the filler is also known to be responsible for enhanced formation of holes and voids leading to lower impact strength values (Adhikary et al. 2008). The fact that ionic liquid treatment reduces the roughness of wood was described by Croitoru et al. (2011). Therefore, it can be stated that chemical modification of wood not only enhanced the adhesion between matrix and filler, but also limited the amount of voids present in composites, and thus had an effect on its mechanical properties.

It ought to be stressed that even though composites with unmodified wood contained higher amount of β-PP form its impact strength was not increased. This may be due to the fact that not only polymorphism but also phenomena taking place at the polymer-filler interface, which is controlled by chemical modifications of lignocellulosic filler, should be taken into consideration. Chemical modification of wood was found to enhance adhesion and formation of small spherulitic structures and thus increase impact strength of this composite.

Conclusions

Application of newly synthesized ionic liquid—didecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide—was proved to be an effective method for pine wood modification, resulting in preparation of polypropylene/wood composites with good mechanical properties. It should be emphasized that for the first time ionic liquid was applied for hydrophobization of surface of lignocellulosic filler. So far ionic liquids

were used only as solvents for already known chemical modifiers.

The results of FTIR and XRD analyses indicate reactivity of ionic liquid with wood. The characteristic bands of the sulphur-oxygen, nitrogen–oxygen, and nitrogen-carbon bonds originating from ionic liquid molecule were observed in the spectra of treated wood. Ionic liquid chemical modification of wood resulted in lowering of nucleating abilities what was manifested by lower crystallization temperatures, decrease of crystal conversion rate, and higher crystallization half-times of polymer matrix. Moreover, a reduction in tendency to form transcrystalline layer was observed. Instead of transcrystalline layer a phase of small spherulites with high density was formed.

In comparison with composites containing untreated wood, composites with modified wood filler were characterized with completely different supermolecular structure. Materials filled with untreated wood contained a high amount of β-phase of polypropylene, whereas introduction into polymer matrix the ionic liquid treated wood decreased the amount of this hexagonal phase to level comparable to unfilled polypropylene. This interesting fact can be interpreted in terms of changes in nucleating abilities of wood, controlled by its chemical modification and $\beta \rightarrow \alpha$ polymorphic transformation as well.

In view of obtaining proper, assumed properties of composite materials understanding the relationship between the nucleation ability of lignocellulosic filler and the content of polypropylene polymorphs is crucial. It should be stressed, that due to the fact that each polymorphic form is characterized by different properties their presence in the polymer matrix influences the physicochemical properties of the produced materials.

Based on the results obtained in this paper it follows that the mechanical properties of wood composites are a resultant of two factors: the polymorphic structure of polymer matrix and nucleation ability controlled by chemical modifications of lignocellulosic components.

Acknowledgments This research was supported by the grant of Poznan University of Technology No. 03/32/DSPB/0803.

Open Access This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

References

Adhikary KB, Pang S, Staiger MP (2008) Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE). Compos B Eng 39:807–815. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2007.10.005

Amash A, Zugenmaier P (2000) Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre–polypropylene composites. Polymer 41:1589–1596. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00273-6

Arbelaiz A, Fernández B, Ramos JA, Mondragon I (2006) Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: effect of treatments. Thermochim Acta 440:111–121. https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.10.016

Bagheri M, Rodríguez H, Swatloski RP, Spear SK, Daly DT, Rogers RD (2008) Ionic liquid-based preparation of cellulose-dendrimer films as solid supports for enzyme immobilization. Biomacromol 9:381–387. https://doi.org/10.1021/bm701023w

Borysiak S (2007) Determination of nucleating ability of wood for non-isothermal crystallisation of polypropylene. J Therm Anal Calorim 88:455–462. https://doi.org/10.1007/s10973-006-8077-1

Borysiak S (2009) Supermolecular structure of wood/polypropylene composites: I. The influence of processing parameters and chemical treatment of the filler. Polym Bull 64:275. https://doi.org/10.1007/s00289-009-0202-4

Borysiak S (2013a) Fundamental studies on lignocellulose/polypropylene composites: effects of wood treatment on the transcrystalline morphology and mechanical properties. J Appl Polym Sci 127:1309–1322. https://doi.org/10.1002/app.37651

Borysiak S (2013b) Influence of cellulose polymorphs on the polypropylene crystallization. J Therm Anal Calorim 113:281–289. https://doi.org/10.1007/s10973-013-3109-0

Brandt A, Grasvik J, Hallett JP, Welton T (2013) Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. Green Chem 15:550–583. https://doi.org/10.1039/C2GC36364J

Burley J, Evans J, Youngquist JA (2004) Encyclopedia of forest sciences. Elsevier Science, Oxford

Croitoru C, Patachia S, Cretu N, Boer A, Friedrich C (2011) Influence of ionic liquids on the surface properties of poplar veneers. Appl Surf Sci 257:6220–6225. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.041

Croitoru C, Varodi AM, Timar MC, Roata IC, Stanciu EM, Pascu A (2018) Wood-plastic composites based on HDPE and ionic liquid additives. J Mater Sci 53:4132–4143. https://doi.org/10.1007/s10853-017-1826-7

Dominkovics Z, Dányádi L, Pukánszky B (2007) Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites. Compos A Appl Sci Manuf

38:1893–1901. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.04.001

Edgar KJ, Buchanan CM, Debenham JS, Rundquist PA, Seiler BD, Shelton MC, Tindall D (2001) Advances in cellulose ester performance and application. Prog Polym Sci 26:1605–1688. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00027-2

Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M (2012) Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. Prog Polym Sci 37:1552–1596. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003

Feifel S, Stübs O, Seibert K, Hartl J (2015) Comparing wood–polymer composites with solid wood: the case of sustainability of terrace flooring. Eur J Wood Wood Prod 73:829–836. https://doi.org/10.1007/s00107-015-0953-6

Felix JM, Gatenholm P (1994) Effect of transcrystalline morphology on interfacial adhesion in cellulose/polypropylene composites. J Mater Sci 29:3043–3049. https://doi.org/10.1007/bf01117618

Garbarczyk J, Paukszta D, Borysiak S (2002) Polymorphism of isotactic polypropylene in presence of additives, in blends and in composites. J Macromol Sci Part B 41:1267–1278. https://doi.org/10.1081/MB-120013096

Gray DG (1974) Polypropylene transcrystallization at the surface of cellulose fibers. J Polym Sci Polym Lett Ed 12:509–515. https://doi.org/10.1002/pol.1974.130120903

Harper DP, Laborie M-PG, Wolcott MP (2009) The impact of polypropylene-graft-maleic anhydride on the crystallization and dynamic mechanical properties of isotactic polypropylene. J Appl Polym Sci 111:753–758. https://doi.org/10.1002/app.29100

Hill CAS (2007) Wood modification: chemical, thermal and other processes. Wiley, Hoboken

Hindeleh AM, Johnson DJ (1971) The resolution of multipeak data in fibre science. J Phys D Appl Phys 4:259

Jones AT, Aizlewood JM, Beckett DR (1964) Crystalline forms of isotactic polypropylene. Die Makromol Chem 75:134–158. https://doi.org/10.1002/macp.1964.020750113

Joseph PV, Joseph K, Thomas S (1999) Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. Compos Sci Technol 59:1625–1640. https://doi.org/10.1016/S0266-3538(99)00024-X

Joseph PV, Joseph K, Thomas S, Pillai CKS, Prasad VS, Groeninckx G, Sarkissova M (2003) The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. Compos A Appl Sci Manuf 34:253–266. https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00185-9

Kalia S, Kaith BS, Kaur I (2011) Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites: green chemistry and technology. Springer, Berlin

Karger-Kocsis J (1994) Polypropylene structure, blends and composites: structure and morphology, vol 1. Springer, Dordrecht

Keith HD, Padden FJ Jr, Walter NM, Wyckoff HW (1959) Evidence for a second crystal form of polypropylene. J Appl Phys 30:1485–1488. https://doi.org/10.1063/1.1734986

Khoshkava V, Kamal MR (2014) Effect of drying conditions on cellulose nanocrystal (CNC) agglomerate porosity and dispersibility in polymer nanocomposites. Powder Technol 261:288–298. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.04.016

Klemm D, Heublein B, Fink H-P, Bohn A (2005) Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. Angew Chem Int Ed 44:3358–3393. https://doi.org/10.1002/anie.200460587

Köhler S, Heinze T (2007) Efficient synthesis of cellulose furoates in 1-*N*-butyl-3-methylimidazolium chloride. Cellulose 14:489–495. https://doi.org/10.1007/s10570-007-9138-8

Lee BG, Lee S, Via BK (2010) Influence of surface morphology of the kraft pulp fibers on the growth of the transcrystalline layer of polypropylene. J Appl Polym Sci 116:1958–1966. https://doi.org/10.1002/app.31289

Lee HV, Hamid SBA, Zain SK (2014) Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. Sci World J 2014:20. https://doi.org/10.1155/2014/631013

Lenes M, Gregersen ØW (2006) Effect of surface chemistry and topography of sulphite fibres on the transcrystallinity of polypropylene. Cellulose 13:345–355. https://doi.org/10.1007/s10570-006-9057-0

Leugering VHJ, Kirsch G (1973) Beeinflussung der kristallstruktur von isotaktischem polypropylen durch kristallisation aus orientierten schmelzen. Die Angew Makromol Chem 33:17–23. https://doi.org/10.1002/apmc.1973.050330102

Lezak E, Bartczak Z, Galeski A (2006) Plastic deformation behavior of β-phase isotactic polypropylene in plane-strain compression at room temperature. Polymer 47:8562–8574. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.016

Liu CF, Sun RC, Zhang AP, Ren JL (2007) Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium. Carbohyd Polym 68:17–25. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.07.002

Lotz B (1998) α and β phases of isotactic polypropylene: a case of growth kinetics 'phase reentrency' in polymer crystallization. Polymer 39:4561–4567. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10147-1

Mahmood H, Moniruzzaman M, Yusup S, Akil HM (2015) Comparison of some biocomposite board properties fabricated from lignocellulosic biomass before and after ionic liquid pretreatment. Chem Eng. https://doi.org/10.3303/cet1545119

Michalska-Pożoga I, Tomkowski R, Rydzkowski T, Thakur VK (2016) Towards the usage of image analysis technique to measure particles size and composition in wood-polymer composites. Ind Crops Prod 92:149–156. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.005

Ninomiya K et al (2017) Ionic liquid pretreatment of bagasse improves mechanical property of bagasse/polypropylene composites. Ind Crops Prod 109:158–162. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.08.019

Nygård P, Tanem BS, Karlsen T, Brachet P, Leinsvang B (2008) Extrusion-based wood fibre-PP composites: Wood powder and pelletized wood fibres—a comparative study. Compos Sci Technol 68:3418–3424. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.09.029

Oksman K, Clemons C (1998) Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene–wood flour composites. J Appl Polym Sci 67:1503–1513. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980228)67:9<1503:AID-APP1>3.0.CO;2-H

Quillin DT, Caulfield DF, Koutsky JA (1993) Crystallinity in the polypropylene/cellulose system. I. Nucleation and crystalline morphology. J Appl Polym Sci 50:1187–1194. https://doi.org/10.1002/app.1993.070500709

Rabiej S (1991) A comparison of two X-ray diffraction procedures for crystallinity determination. Eur Polym J 27:947–954. https://doi.org/10.1016/0014-3057(91)90038-P

Schenzel A, Hufendiek A, Barner-Kowollik C, Meier MAR (2014) Catalytic transesterification of cellulose in ionic liquids: sustainable access to cellulose esters. Green Chem 16:3266–3271. https://doi.org/10.1039/C4GC00312H

Son S-J, Lee Y-M, Im S-S (2000) Transcrystalline morphology and mechanical properties in polypropylene composites containing cellulose treated with sodium hydroxide and cellulase. J Mater Sci 35:5767–5778. https://doi.org/10.1023/a:1004827128747

Thakur VK, Singha AS, Thakur MK (2013) Natural cellulosic polymers as potential reinforcement in composites: physicochemical and mechanical studies. Adv Polym Technol 32:E427–E435. https://doi.org/10.1002/adv.21290

Thakur VK, Thakur MK, Gupta RK (2014a) Graft copolymers of natural fibers for green composites. Carbohyd Polym 104:87–93. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.016

Thakur VK, Vennerberg D, Kessler MR (2014b) Green aqueous surface modification of polypropylene for novel polymer nanocomposites. ACS Appl Mater Interfaces 6:9349–9356. https://doi.org/10.1021/am501726d

Varga J (1986) Melting memory effect of the β-modification of polypropylene. J Therm Anal 31:165–172. https://doi.org/10.1007/bf01913897

Varga J, Karger-Kocsis J (1996) Rules of supermolecular structure formation in sheared isotactic polypropylene melts. J Polym Sci, Part B Polym Phys 34:657–670. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199603)34:4<657:AID-POLB6>3.0.CO;2-N

Wang C, Liu CR (1999) Transcrystallization of polypropylene composites: nucleating ability of fibres. Polymer 40:289–298. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00240-7

Wasserscheid P, Welton T (2008) Ionic liquids in synthesis. Wiley, Weinheim

Woźniak M, Grząbka-Zasadzińska A, Skrzypczak A, Ratajczak I, Sławomir B (2017) Applicability of didecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide in pine wood (*Pinus sylvestris* L.) modification. Annals Warsaw University of Life Sciences, Forestry and Wood Technology, Warsaw, pp 44-47

Wu J, Zhang J, Zhang H, He J, Ren Q, Guo M (2004) Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. Biomacromolecules 5:266–268. https://doi.org/10.1021/bm034398d

Xie XL, Fung KL, Li RKY, Tjong SC, Mai YW (2002) Structural and mechanical behavior of polypropylene/maleated styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene/sisal fiber composites prepared by injection molding. J Polym Sci, Part B Polym Phys 40:1214–1222. https://doi.org/10.1002/polb.10175

Xie H, King A, Kilpelainen I, Granstrom M, Argyropoulos DS (2007) Thorough chemical modification of wood-based lignocellulosic materials in ionic liquids. Biomacromolecules 8:3740–3748. https://doi.org/10.1021/bm700679s

Xu S, Zhang J, He A, Li J, Zhang H, Han CC (2008) Electrospinning of native cellulose from nonvolatile solvent system. Polymer 49:2911–2917. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.046

Zafeiropoulos NE, Baillie CA, Matthews FL (2001) A study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials. Compos A Appl Sci Manuf 32:525–543. https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00058-0

Zafeiropoulos NE, Williams DR, Baillie CA, Matthews FL (2002) Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments. Compos Part A Appl Sci Manuf 33:1083–1093. https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00082-9

Zhang J et al (2009a) Structural changes of microcrystalline cellulose during interaction with ionic liquids. J Biobased Mater Bioenergy 3:69–74. https://doi.org/10.1166/jbmb.2009.1009

Zhang J, Park CB, Rizvi GM, Huang H, Guo Q (2009b) Investigation on the uniformity of high-density polyethylene/wood fiber composites in a twin-screw extruder. J Appl Polym Sci 113:2081–2089. https://doi.org/10.1002/app.29991

Zhang J, Wu J, Cao Y, Sang S, Zhang J, He J (2009c) Synthesis of cellulose benzoates under homogeneous conditions in an ionic liquid. Cellulose 16:299–308. https://doi.org/10.1007/s10570-008-9260-2

Zhu S et al (2006) Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. Green Chem 8:325–327. https://doi.org/10.1039/B601395C

Publikacja P4

Odalanowska M. Skrzypczak A. Borysiak S.

Innovative Ionic Liquids as Functional agent for Wood-Polymer Composites

Cellulose, 2021, 28, 10589-10608

IF (2021): 6,123; MEN: 100

Cellulose (2021) 28:10589–10608
https://doi.org/10.1007/s10570-021-04190-1

ORIGINAL RESEARCH

Innovative ionic liquids as functional agent for wood-polymer composites

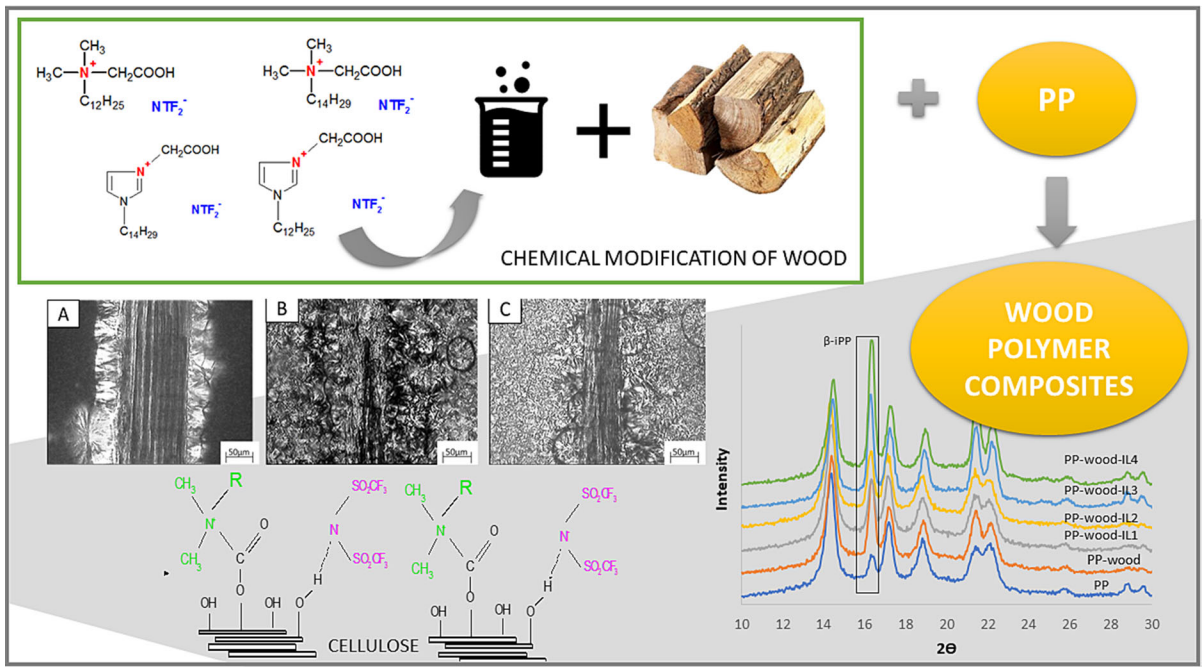
Majka Odalanowska · Andrzej Skrzypczak · Sławomir Borysiak

Received: 11 April 2021 / Accepted: 12 September 2021 / Published online: 22 September 2021
© The Author(s) 2021

Abstract Chemical modification of lignocellulosic fillers is a hydrophobization process that has been used for years in the production of wood-polymer composites (WPCs). However, finding new, more effective modifiers is still a big challenge and remains the subject of much research. This study involved the chemical modification of wood with the use of newly designed ammonium and imidazolium ionic liquids containing reactive functional groups. The effectiveness of the modification was confirmed using FTIR and XRD techniques. The effect of modification of wood on the supermolecular structure and morphology of wood-polymer composites was investigated by X-ray diffraction, hot stage optical microscopy and differential scanning calorimetry. A significant influence of the modifier structure on the shaping of polymorphic varieties of the polymer matrix was demonstrated. The chemical modification also had significant effect on the nucleating properties of the wood fillers, which was confirmed by the determined crystallization parameters (crystallization half-time, crystallization temperature, crystal conversion). Moreover, the formation of a transcrystalline PP layer was noticed, which showed a large variation depending on the structure of the used ionic liquid. The obtained results correlated very well with the results of mechanical tests. It has been shown that it is possible to precisely design an ionic liquid containing a reactive functional group capable of interacting with hydroxyl groups of cellulose molecules. Moreover, the possibility of functionalizing the lignocellulosic material with innovative ionic liquids without the need to use organic solvents has not been demonstrated so far.

M. Odalanowska · A. Skrzypczak · S. Borysiak (✉)
Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology and Engineering, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60965 Poznan, Poland
e-mail: Slawomir.Borysiak@put.poznan.pl

Graphic abstract



Keywords Wood/Polypropylene composites · Wood modification · Ionic liquids · Supermolecular structure · Nucleation activity

Introduction

Composites containing lignocellulosic fillers are an ideal alternative to fully synthetic plastics and perfectly fit into ecological trends (Sabu Thomas, P. M. Visakh 2012; Sandberg et al. 2017; Cao et al. 2020; Zhu et al. 2020). They gained popularity owing to very good mechanical properties, weather resistance, and low price (Bledzki and Gassan 1999; Mohanty et al. 2000; Ashori 2008; Arwinfar et al. 2016; Alan and Ada Pui Yan Hung 2017; Martins et al. 2017).

One of the most commonly used lignocellulosic fillers is wood, a material with a complex anatomical structure, mainly composed of cellulose, hemicellulose and lignin. The synergistic effect of these components in wood structure is responsible for its attractive physicochemical properties. The main component of wood—cellulose is made of a long chain of repeating D-glucose units, linked by β (1 → 4) -glycosidic bonds. Moreover, its molecules contain numerous hydroxyl groups (–OH) responsible for the occurrence of strong hydrogen interactions between the chains. However, the polar structure of cellulose is also the main reason for its incompatibility with hydrophobic polymer matrix (Pandey 1999; Oksman et al. 2003; Inagaki et al. 2010; Rojas 2016). Problems related to obtaining uniform dispersion of the filler in the matrix and insufficient interfacial adhesion arise during the production of biocomposites. Therefore, it is necessary to consider performing an additional compatibilization process (Bledzki and Gassan 1999; Nuñez et al. 2003; Borysiak 2013a; Thakur et al. 2014b; Hokkanen et al. 2016; Herrera-Díaz et al. 2018). Many methods of chemical modification of lignocellulosic components in terms of improving filler–polymer interfacial adhesion are known, and include: esterification reactions (Kazayawoko et al. 1999; Nuñez et al. 2003; Abdulkhani et al. 2014), acetylation reactions (Tserki et al. 2005; Ashori et al. 2014; Mantanis 2017) isocyanates reactions (Joly et al. 1996; Ellis and O'dell 1999; Shang et al. 2013), and silanes reactions (Salon et al. 2007; Thakur et al.

2014a; Hasan et al. 2019). However, despite their high price, their effectiveness is limited, and these reactions involve the use of a significant amount of toxic organic solvents (Ichazo et al. 2001; Nachtigall et al. 2007; Kalia et al. 2009; Dányádi et al. 2010; Frone et al. 2013; Sandberg et al. 2017).

An interesting alternative is to replace commonly used modifiers requiring organic solvents with specially designed ionic liquids (Croitoru and Patachia 2016; Borysiak et al. 2018). Ionic liquids (ILs) are a relatively new group of compounds, included in the so-called green chemistry. They are composed of an organic cation and a small-molecule anion. Their characteristic features are low vapor pressure and melting point which is usually below 100 °C. They are called innovate compounds because there is almost unlimited possibility for their precise design and synthesis (Earle and Seddon 2002; Plechkova and Seddon 2008). In addition, they have the ability to dissolve both organic and inorganic compounds. Ionic liquids have been applied in many industries, primarily as non-toxic solvents for many reactions (Huddleston et al. 2001; Kilpeläinen et al. 2007; Li et al. 2008; Sun et al. 2009; Anugwom et al. 2012; Isik et al. 2014). For the first time ionic liquids as cellulose solvent were used by Swatloski in 2002. Swatloski used ionic liquids containing 1-butyl-3-methylimidazolium cation substituted with anions of different structure (Swatloski et al. 2002). Also many other works have investigated the influence of the structure of ionic liquids on the efficiency of cellulose dissolution process (Vitz et al. 2009; FitzPatrick et al. 2012; Berga et al. 2020). Subsequent literature (Pernak et al. 2004; Zabielska-Matejuk et al. 2015; Feder-Kubis et al. 2019) described the use of ionic liquids as wood impregnating agents. Among others, 3-alkoxymethyl-1-methylim-idazolium tetrafluoroborates and hexafluoro-phosphates were used for the preservation of Scots pine boards. The work showed excellent ability of the compounds to penetrate the wood and their very good fungicidal properties (Pernak et al. 2004).

Another research approach suggested the use of ionic liquids as a reaction medium during cellulose functionalization. Many ionic liquids have been proposed to replace commonly used organic solvents. Esterification reactions have been successfully carried out using i.a.1-allyl-3-methylimidazolium chloride ([Amim] + Cl–) (Wu et al. 2004), 1-N-butyl-3-methylimidazolium chloride ($[C4mim]^+Cl^-$) (Heinze et al. 2005), and 1-ethyl-3-methyl-imidazolium acetate ($[EMIM]^+OAc^-$) (Hinner et al. 2016). The work of Kakko et al. presented the possibility of obtaining cellulose acetate using ionic liquid (1,5-diazabicy- clo [4.3.0] non-5-ene acetate ([DBNH] + [OAc]–) as solvent. The reagent system, which was used, was characterized by high efficiency in the synthesis of cellulose acetate. Additionally the byproducts and residual solvent were shown to be capable of regeneration and recycling (Kakko et al. 2017).

Another direction of research is the application of ionic liquids as direct wood modifiers without the need to use other chemical compounds. This solution has many advantages, the most important of which is that no organic solvents are needed. In our recent work (Borysiak et al. 2018), didecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsul- fonyl)imide was used as a modifier of pine wood. The modification reactions were based on the interactions of the ionic liquid anion with the hydroxyl groups of cellulosic materials. In this study, the reactions were shown to be highly efficient and effective. It was found that chemical modification of wood influenced the course of crystallization of polymer matrix. An improvement in the strength properties of the composites containing the modified lignocellulosic filler was observed, which was explained by an improvement in the interfacial interactions between the components. Successful wood modification using commercial ionic liquids methyltrioctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (MTOIm) and trihexyltetradecylphosphonium bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinate (TTDPP) without the use of a solvent is also reported in the work of Croitoru et al. (Croitoru et al. 2018). The obtained hydrophobized fillers were then used to produce wood/HDPE composites.

However, it is worth noting that the use of chemically modified wood as a filler for polymer matrices does not always guarantee the achievement of improved physicochemical properties of composite materials (Borysiak 2012; Paukszta and Borysiak 2013; Thakur and Thakur 2014; (Robin and Breton 2001; Kaboorani et al. 2008; Arwinfar et al. 2016; Tufan et al. 2016; Sandberg et al. 2017). The necessary condition is to obtain strong interfacial polymer-filler interactions. Therefore, many works deal with the study of phase boundary phenomena (Nachtigall et al. 2007; Dányádi et al. 2010; Borysiak 2013a; Petrič 2013). Particularly important is the analysis of the

nucleation activity of the surface of lignocellulosic fillers, e.g. by the formation of transcrystalline structures (TCL).This phenomenon is highly desirable because it leads to an increase in the interactions between the filler and the polymer matrix, which consequently determines an improvement in the strength characteristics of composite systems (Varga 1992a; Wang and Liu 1999; Amash and Zugenmaier 2000; Zafeiropoulos et al. 2001; Borysiak 2013a). In addition, increasing the nucleation ability of the filler surface has a significant effect on reducing the processing cycle times of polymer composites, which determines the economy of the process.

In the present work, ionic liquids containing active functional groups capable of reacting with cellulose and also containing long alkyl substituents compatible with polymer chains were designed and synthesized for the first time. The innovative ionic liquids provided the possibility to functionalize and simultaneously hydrophobize cellulose without the use of any solvents or additional organic modifiers, which has not been reported in the literature so far. The aim of this work was to analyze the influence of the structure of the ionic liquids used for wood modification on the structure and properties of the obtained composite materials.

Experimental

Materials

In this study, isotactic polypropylene (iPP) with trade name Moplen HP456J (MFR230 °C/2.16 kg–3.4 g/10 min) manufactured by BasellOrlen Polyolefins (Plock, Poland) was used as a matrix.

The pine wood (W) (Pinus silvestris) used for the modification came from the company Forestry—Kaminska (Poland). Before reaction, the wood was cut and sieved through a FRITSCH Pulverisette 19 cutting mill with a rotor speed of 2800 rpm. The particle size ranged from 0.5 to 1.0 mm. Pine wood was dried at 70 °C in a circulating air oven for 24 h. The moisture content was less than 1 wt %. The raw material was used for the chemical modification process.

Synthesis of designed ionic liquids

In this study, four novel ionic liquids containing a functional group in the form of a carboxyl group were synthesized. The aim of the synthesis was to obtain liquids with ammonium and imidazolium cations.

Preparation of ammonium ionic liquids

The ammonium liquids (IL1 and IL2) were obtained by ion exchange reaction by adding bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt $LiN(SO_2CF_3)_2$ solution to an aqueous solution of N-dodecyl-N-carboxymethyl-N,N-dimethylammonium chloride or N-tetradecyl-N-carboxymethyl-N,N-dimethylammonium chloride in a 1:1.1 weight ratio. The resulting solutions were stirred at room temperature for 2 h. The aqueous phase was decanted, and the product was washed with distilled water until chloride ions were no longer detected with the $AgNO_3$ solution.

Preparation of imidazolium ionic liquids

Imidazolium ionic liquids were prepared in a manner analogous to that described above for amine liquids using 1-carboxymethyl-3-tetradecylimidazolium and 1-carboxymethyl-3-dodecylimidazolium chlorides, respectively.

The scheme of the synthesis of ionic liquids is shown in Fig. 1.

The chemical formulas and determinations of the obtained novel ionic liquids are shown in Table 1.

Chemical modification of wood by ionic liquids

Raw pine wood samples were chemically modified using four different ionic liquids. In each case, the modification proceeded in the same way. Dry wood flour was added directly to the ionic liquids in a weight ratio of 1:8. The reactions were carried out at 100 °C for 6 h using a mechanical stirrer (150 rpm). After reaction, the resulting suspension was filtered, washed with ethanol and centrifuged to eliminate unreacted ionic liquid. The modified wood was dried in a vacuum dryer at 110 °C for 30 min. The scheme of wood modification is shown in Fig. 2.

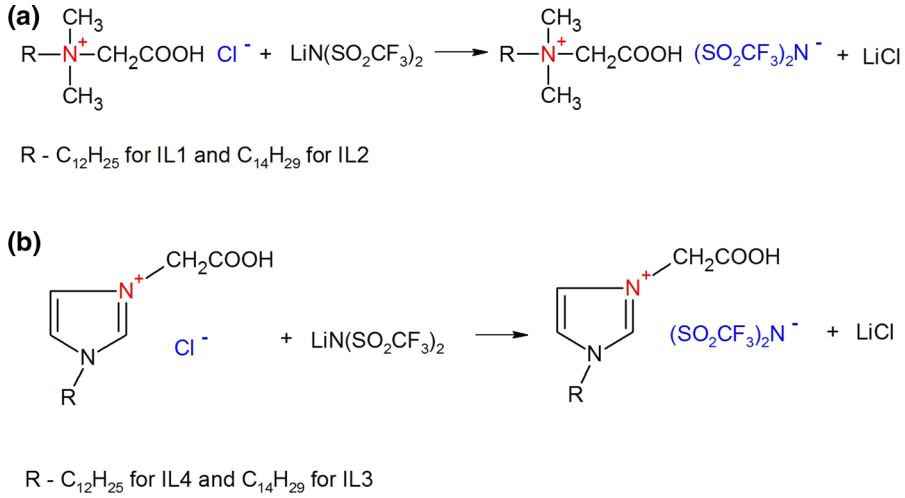
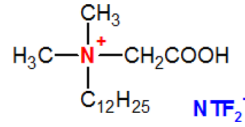
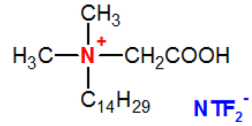
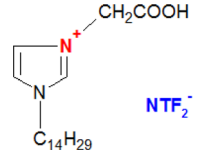
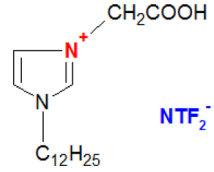


Fig. 1 Scheme of synthesis of **a** ammonium, b imidazolium ionic liquids

Table 1 Chemical formulas, names, and designations of ionic liquids

Symbol	Name	Chemical formula
IL1	N-dodecyl-N-carboxymethyl-N,N-dimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	
IL2	N-tetradecyl-N-carboxymethyl-N,N-dimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	
IL3	1-carboxymethyl-3-tetradecylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	
IL4	1-carboxymethyl-3-dodecylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	

Preparation of wood-polymer composites

Wood-polypropylene composites containing raw wood and wood modified with ionic liquids were prepared in two steps. Initially, wood particles at 50% content were introduced into the PP granules using a co-rotating twin-screw extruder (Zamak 16/40 EHD, Poland). The length to diameter ratio L/D of the extruder was 40 mm and the screw diameter was 16 mm. The process was carried out at a cylinder temperature of 160–195 °C. The cooled strands were then ground into pellets and dried. In the second step, the composite granules were injection molded at 200 °C. This process resulted in shaped samples according to ASTM specifications for tensile and impact testing.

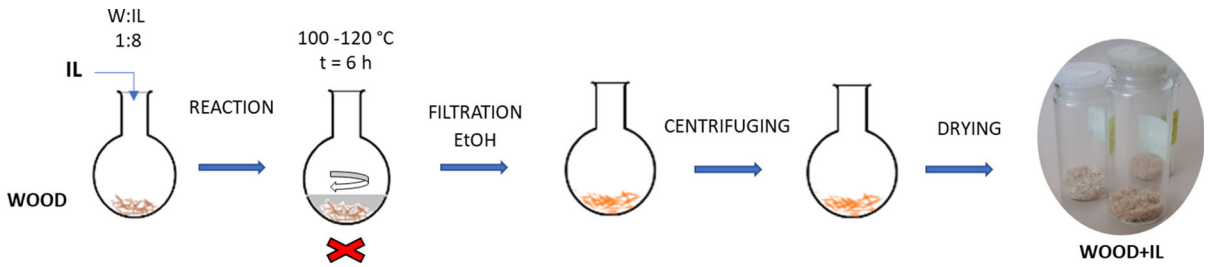


Fig. 2 The scheme of wood modification with novel ionic liquids

Physicochemical characteristics of modified wood and composites

NMR spectroscopy

To confirm the chemical structure and to investigate the purity of the newly synthesized ionic liquids, ^{1}HNMR and ^{13}CNMR analyses were performed. Nuclear magnetic resonance spectra were recorded using a Brucker spectrometer at 400 MHz for ^{1}H NMR and 100 MHz for ^{13}C NMR. Tetramethylsilane was used as an internal standard.

The results of NMR measurements are as follows:

N-dodecyl-N-carboxymethyl-N,N-dimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide **IL1**: ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm]: 0.85–0.88 (t, 3H J = 6.8 MHz); 1.26(s, 20H); 1.60–1.61(t; J = 2.95, 2H); 2.77(s, 6H); 3.00–3.04(m; 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm]: 13.8; 22.2; 23.83, 25.89; 28.58; 28.87; 28.89; 28.94; 29.06; 29.17; 31.45; 42.15; 56.84; 114.8; 118.0; 121.2; 124.4; 167.12.

N-tetradecyl-N-carboxymethyl-N,N-dimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide **IL2**: ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm]: 0.77–0.8 (t, 3H J = 6.85 MHz,); 1.17(s, 24H); 1.51–1.54(m; 2H); 2.77(s, 6H); 3.00–3.04(m; 2H).
^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm]: 13.85; 21,89; 22.19; 23.78, 25.87; 25.90; 28.59; 28.85; 28.92; 29.06; 29.15; 29.19; 31.42; 42.09; 56.72; 114.76; 117.96; 121.16; 124.36; 166.67.

1-carboxymethyl-3-tetradecylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide **IL3**: ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm]: 0.84–0.87 (t, 3H J = 6.8 MHz); 1.24 (s, 22H); 1.77–1.80 (t, 2H J = 7 MHz); 4.19–4.23 (t, 2H J = 7.2 MHz); 7.71–7.72 (t, 1H J = 1.75 MHz); 7.77–7.78 (t, 1H J = 1.75 MHz); 9.15 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm]: 13.92; 22.14; 25.49; 25.74; 28.4; 28.45; 28.77; 28.89; 29.0; 29.08; 29.11; 29.12; 29.44; 31.35; 48.86; 50.42; 117.9; 121.11;121.73; 123.89; 137.02; 168.09.

1-carboxymethyl-3-dodecylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide **IL4:** ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm]: 0.84–0.88 (t, 3H J = 6.85 MHz); 1.25 (s, 18H); 1.79 (m, 2H); 4.20–4.23 (t, 2H J = 7.2 MHz); 7.71–7.72 (t, 1H J = 1.75 MHz); 7.77–7.78 (t, 1H J = 1.75 MHz); 9.14–9.15 (t, 1H J = 1.4 MHz). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm]: 13.90; 22.12; 25.48; 28.38; 28.76; 28.87; 28.98; 29.05; 29.43; 31.33; 48.88; 50.3; 114.7; 117.9; 121.11;121.76; 123.89; 124.3; 137.04; 168.13.

X-ray diffraction

The supermolecular structure of the obtained modified and raw wood samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD). CuKα radiation was applied at an operating voltage of 30 kV and an operating current of 25 mA. The results were recorded as plots of reflection intensity as a function of diffraction angle 2Θ, ranging from 5 to 30 ° with step of 0.04°/3 s. The method of Hindeleh (Hindeleh and Johnson 1971) corrected by Rabiej (Rabiej 1991) was used to perform deconvolution of the peaks. After separation of the X-ray diffraction lines, the degree of crystallinity (Xc) of the wood was calculated for all samples by comparing the areas under the crystalline peaks and under the amorphous curve.

Additionally, diffractometric studies of the composite samples were conducted to characterize the polymorphic variations of the polymer matrix.

FTIR spectrometry

Changes in chemical composition and structure of unmodified wood and samples after chemical modification with ionic liquids were determined by FTIR analysis. For this purpose, wood samples in the ratio of 1/200 mg were mixed with KBr (Sigma-Aldrich, Germany). FTIR spectra were recorded using a Nicolet iS5 Infinity spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific) with a Fourier transform in the wavelength range of 500–4000 cm-1 at a resolution of 4 cm-1, recording 16 scans.

Differential scanning calorimetry DSC

DSC thermal analysis of wood-PP composites was carried out using a Netzsch DSC 200 calorimeter. Measurements were made in an inert gas (nitrogen) environment under dynamic conditions. At the first step, the samples were heated from 40 °C to 200 °C (heating rate 10 °C/min) and held at this temperature for 3 min to eliminate their thermal history. Then samples were cooled to 40 °C at a cooling rate of 5 °C/min. This cycle was repeated twice and only the data recorded in the second round were used for calculations. The obtained results allowed to determine the characteristic temperatures of the material: crystallization temperature (Tc) and melting temperature (Tm), which were defined as the highest temperature of exothermic and endothermic peaks, respectively. The degree of crystallinity of the composites (Xc) was calculated from Eq. 1.

$$\mathrm{Xc} = \left(\frac{\Delta \mathrm{Hm}}{\Delta \mathrm{Hm}^0 \times \left(1 - \frac{\%\mathrm{wt\ filler}}{100}\right)} \right) \times 100 \qquad (1)$$

where: ΔHm is the enthalpy of melting (from the second heating cycle), ΔHm° is the enthalpy of melting of 100% crystalline polymer matrix (209.0 J/g for PP), and % wt filler is the percentage of filler.

Furthermore, based on the dependence of the degree of phase conversion (α) as a function of crystallization time (Eq. 2), the half crystallization time ($t_{0.5}$) was determined, which is defined as the time at which 50% conversion of the amorphous to crystalline phase occurred.

$$\alpha = \frac{\int_0^t \left(\frac{\mathrm{dH}}{\mathrm{dt}}\right) \times \mathrm{dt}}{\int_0^1 \left(\frac{\mathrm{dH}}{\mathrm{dt}}\right) \times dt} \qquad (2)$$

Hot stage optical microscopy

Changes in the crystallization process of PP in the presence of chemically modified lignocellulosic fillers compared to composites filled with raw wood were analyzed using a Labophot-2 polarized optical microscope (Nikon) connected to a Panasonic CCD camera and equipped with a Linkam TP93 hot-stage device. During the measurement, composite samples were initially heated to 200 °C at a rate of 40 °C/min and held at this temperature for 3 min to eliminate their thermal history. The samples were then cooled at a rate of 20 °C/min to 136 °C, at which the isothermal crystallization process occurred. The nucleation activity of the modified lignocellulosic fillers in the PP matrix was investigated by observing the formation of transcrystalline structures.

Mechanical testing of composite materials

The tensile properties of WPCs were measured using a Zwick Z020 universal testing machine (Zwick/Roell). The measurements were performed according to PN EN ISO 527–3: 2019–01. The specimens were statically tensile with a load cell capacity of 20 kN at a speed of 5 mm/min. The basic strength parameters of the composites were determined: Young's modulus (YM), stress at break (TS) and elongation at break (EB). According to ISO 179, Charpy notched impact tests were performed on specimens using a Zwick 5102 machine.

Results

Characterization of wood after modification with ionic liquids

XRD

Changes in the supermolecular structure of wood caused by chemical modification were analyzed using wide angle X-ray diffraction (XRD). The recorded

diffraction patterns for unmodified and modified fillers are shown in Fig. 3.

X-ray analysis showed significant changes in the structure of lignocellulosic fillers. The diffraction patterns showed characteristic diffraction maxima at the angles $2\odot \approx 15°$, 17° and 22.7° clearly indicating the polymorphic variety of cellulose I. These peaks belong to the $(11\bar{0})$, (110) and (200) lattice planes, respectively (French 2014). Importantly, the modification of wood with ionic liquids did not result in conversion of the polymorphic form into cellulose II. Furthermore, it can be noted that the intensity of maxima showed a large variation, which may indicate changes in the content of the crystallinity of individual wood fillers. It was found that the intensity of the maxima from wood modified with ionic liquids was decreased compared to unmodified wood. Based on the obtained diffractograms, the content of the crystalline phase (Xc) in the filler samples was determined (Table 2).

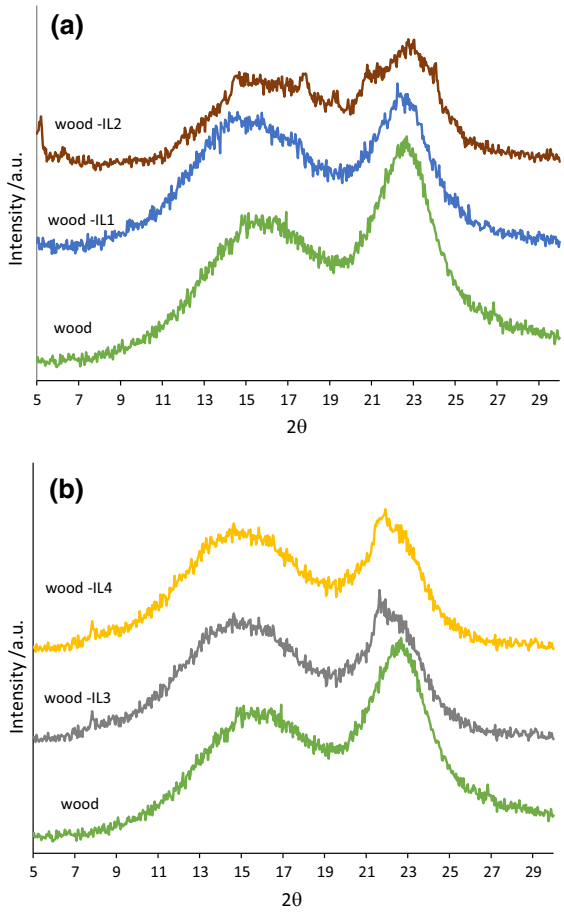


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of unmodified wood and wood modified with ionic liquids **a** ammonium **b** imidazolium

The use of all ionic liquids in the modification of fillers resulted in reduction of the crystalline phase content. The decrease in Xc is particularly noticeable in the case of the use of ammonium salts, where the degree of crystallinity was obtained at the level of 30–38%. The wood modified with imidazolium salts was characterized by much higher crystallinity values (appx. 42–43%) compared to the liquid with ammonium cation. X-ray studies did not show any significant effect of alkyl chain length on the content of crystalline phase of the modified wood fillers. The decrease in the content of crystalline phase can be explained by the changes taking place at the level of the intermolecular interactions of cellulose. During modification, ionic liquids penetrate the structure of polysaccharides and, as a result of the reaction of hydroxyl groups with the carboxyl group of the cation, break intermolecular and intramolecular hydrogen bonds, especially in the crystalline region of cellulose. The ordered structure is disturbed as evidenced by a decrease in the value of the Xc parameter. Similar relationships were noted and described in the previous work, in which dodecyldimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide was used to modify the wood (Borysiak et al. 2018). It is worth noting, however, that in the case of the innovative modifiers that are the subject of this study, a much greater reduction in the value of the degree of crystallinity was obtained, which may be the result of the formation of covalent bonds between the wood and the modifier.

FTIR spectroscopy

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was performed to evaluate the effectiveness of the chemical modifications of pine wood. Figure 4 shows FTIR spectra of pine wood before and after the chemical reaction with ionic liquids.

Table 2 The crystallinity degree (Xc) of lignocellulosic fillers

	Xc [%]
wood	52
wood-IL1	38
wood-IL2	30
wood-IL3	43
wood-IL4	42

The obtained spectra revealed chemical changes in the wood and allowed to confirm the effectiveness of the chemical modification process with ionic liquids. Most of the characteristic frequencies were in the range from 4000 to 400 cm-1. In the case of unmodified pine wood, characteristic strong bands were observed, among which we can distinguish those with a wave number of about 3430 cm-1 and 2900 cm-1, originating from O–H stretching vibrations and C–H stretching vibrations, respectively. In addition, at the wave number of about 1740 cm-1, a band of medium intensity coming from C=O stretching vibrations was recorded (Pandey 1999). It is also worth emphasizing that higher intensity of this band was observed for wood samples modified with imidazolium ionic liquids, which may indicate a higher efficiency of this type of modification compared to modification with ammonium liquids. For the filler samples subjected to chemical modifications, the occurrence of all bands characteristic for raw wood was observed. At the same time, at the wave number of about 1690–1760 cm-1 and about 1100 cm-1, an increase in the intensity of the bands was recorded, which come from the C=O and C–O stretching vibrations of the ester group, respectively. The obtained results are consistent with previous reports (Abushammala et al. 2017), in which the appearance of the same bands was observed in cellulose and lignin samples subjected to acetylation reaction as a modifier using 1-acetylimidazole.The band at a wavelength of about 1700 cm-1 resulting from vibrations of the ester bond after cellulose acetylation reaction was also noted in the work of Zhu et al. (Zhu et al. 2020). Thus, it can be concluded that the appearance of these bands proves the effectiveness of the reaction of the carboxyl group of the ionic liquid with the hydroxyl groups of wood.

Moreover, on the obtained spectra at the wavelength of 2960 cm-1, high-intensity bands were observed, related to the occurrence of C–H stretching vibrations derived from the alkyl substituent at the cation of the ionic liquids used. For the wave number 1350 cm-1 and 1195 cm-1 was recorded as a band of medium intensity derived from stretching vibration S=O for sulfones. Also, the bands at about 1230 cm-1 and 1060 cm-1, which come from C–N stretching vibrations, and about 1080 cm-1 coming from C–F stretching vibrations, confirm that the chemical modification with the applied ionic liquids was effective (Ones 1978; Borysiak et al. 2018). Figure 5 proposes the mechanism of wood reaction with the ionic liquids used.

Physicochemical characterization of WPCs

Differential scanning calorimetry DSC

The thermal analysis of the composites by differential scanning calorimetry (DSC) was carried out to study the effect of chemical modification of lignocellulosic fillers on the phase transformations in the PP matrix. Figures 6 and 7 show the curves of exo- and endothermic transformations.

The analysis of the obtained data has shown that chemical modification of wood does not cause significant changes in the course of endothermic transformations of polypropylene matrix (Fig. 6). The obtained curves had a similar course, and the maxima visible in the thermograms were characterized by a similar position. On the other hand, significant changes were noted in the case of exothermic transformation (Fig. 7). It was noticed that the introduction of lignocellulosic fillers into the polymer matrix causes a shift of the peak maxima towards higher temperatures. In addition, visible differences in the width of the peaks were observed, which may indicate a possible differentiation in the course of the matrix crystallization process. On the basis of the obtained curves, the melting point (Tm) and crystallization (Tc) values were determined for pure polypropylene and PP/wood composites. The results are summarized in Table 3.

The obtained melting point values for all tested systems were comparable with the melting point of pure polypropylene and ranged between 162.6 and 164.5 °C. Similar correlations have been observed in many previous works on wood modification. e.g. in the work of Ichazo, who used in his study silane compounds to treat this materials (Ichazo et al. 2001). It can therefore be assumed that changes caused by the chemical interaction of reagents with wood, including ionic liquids, do not have a significant impact on the course of endothermic changes.

The DSC results of the exothermic phase transition of the composite systems studied allowed to find the relationship between the polypropylene crystallization temperature and the type of filler used. The Tc of unfilled PP was 114.2 °C. The introduction of unmodified wood into the matrix increased this value to

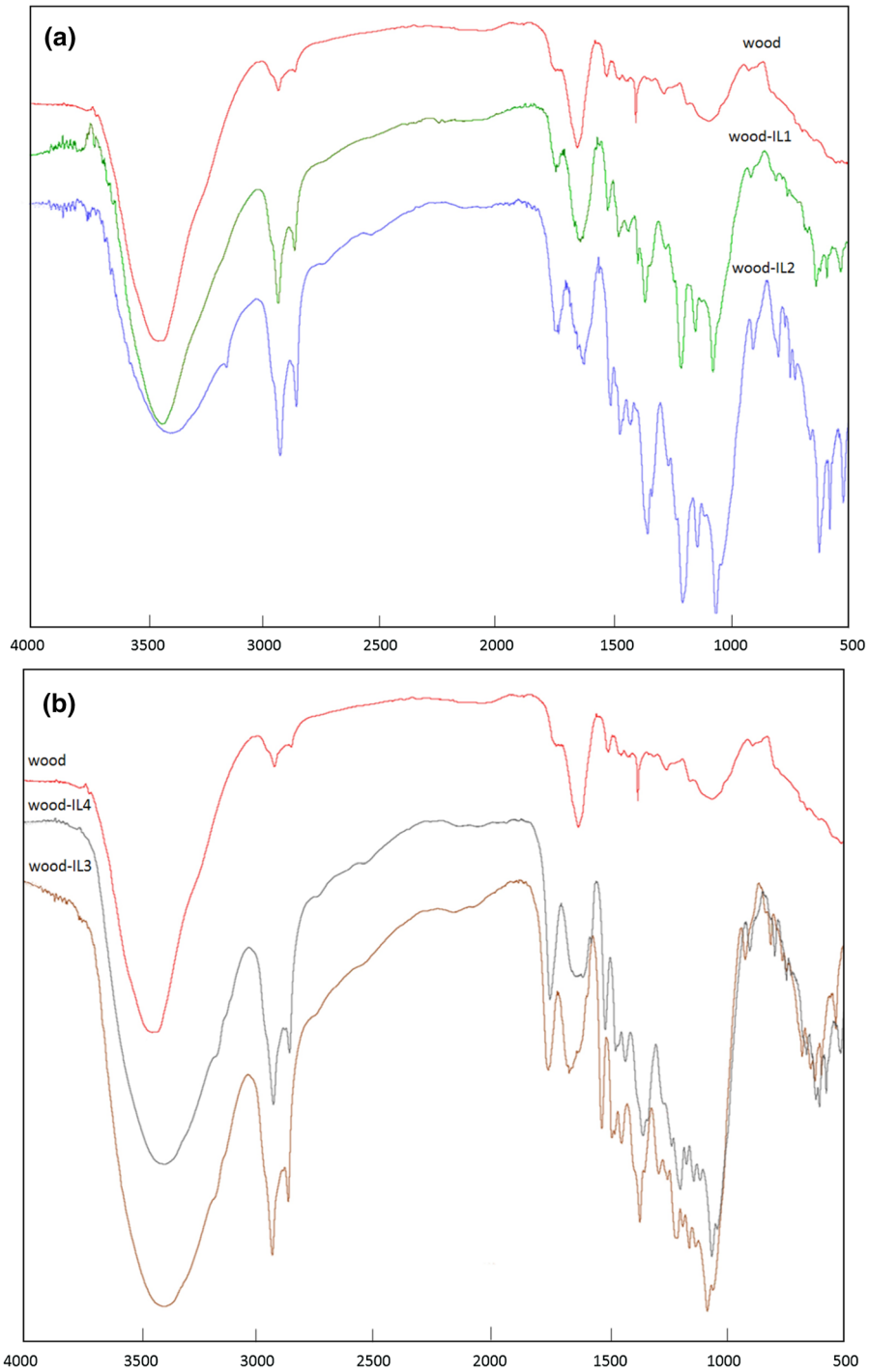


Fig. 4 FTIR spectra of wood modified with IL: **a** ammonium, **b** imidazolium

115.4 °C. Similar results were obtained for composite samples containing wood modified with ammonium ionic liquids (IL1 and IL2), for which, regardless of the structure of the alkyl substituent, the obtained values were similar to raw wood (115 and 115.5 °C respectively). Interestingly, the introduction of fillers

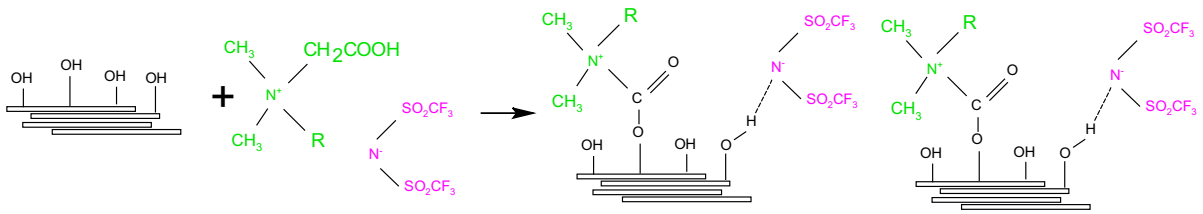


Fig. 5 Proposed mechanism of reaction wood with ionic liquids

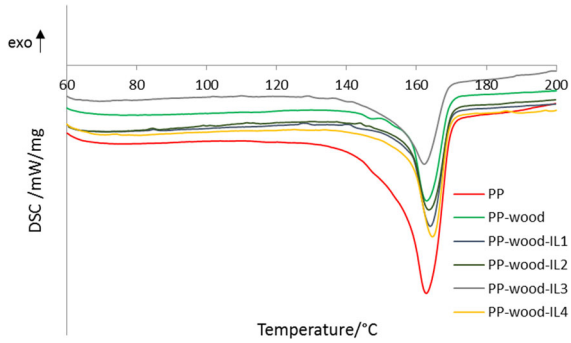


Fig. 6 DSC thermograms of the melting process for iPP and composite materials

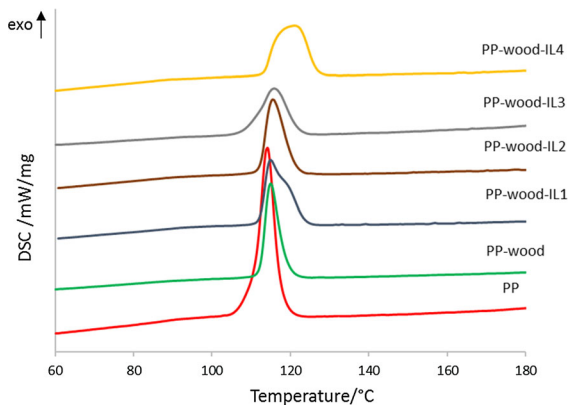


Fig. 7 DSC thermograms of the crystallization process for iPP and composite materials

treated with imidazolium ionic liquids resulted in the greatest increase in the Tc value, even by more than 6 °C, but only for the PP-wood-IL4 sample, where the alkyl substituent of the ionic liquid was shorter (C12). For wood modified with an imidazolium ionic liquid with a longer substituent, the Tc values were comparable for wood modified with ammonium liquids.

The obtained dependencies clearly show that the value of the crystallization temperature of composite samples with wood modified with ionic liquids strictly

Table 3 The melting (Tm) and crystallization (Tc) temperatures for all tested systems

	Tm [°C]	Tc [°C]
PP	162.7	114.2
PP-wood	163.0	115.4
PP-wood-IL1	163.1	115.0
PP-wood-IL2	162.6	115.5
PP-wood-IL3	163.5	115.7
PP-wood-IL4	164.5	120.8

depends on the type of the cation used (ammonium, imidazolium) and its spatial structure, i.e., the length of the alkyl substituents. It should also be noted that for all the samples containing the chemically modified filler, the Tc values were higher than those for the unfilled polymer matrix. These results prove the high nucleating capacity of the fillers, and the wood-IL4 filler turned out to be the most effective in the process of nucleation of the polypropylene matrix. It is also worth adding that so far carrying out many chemical modifications of wood with modifiers such as: acid anhydrides (Quillin et al. 1993), carbonyl diimidazoles (Lenes and Gregersen 2006), ionic liquids (Borysiak et al. 2018) has been responsible for the reduction of nucleating activity compared to raw wood.

In the next stage, in order to confirm the influence of chemical modification of wood on the nucleation capacity of the obtained filler, the degree of conversion of the amorphous to crystalline phase and the crystallization half-time ($t_{0.5}$) were determined. The results are shown in Fig. 8 and Table 4.

The introduction of lignocellulosic filler into the polymer matrix significantly influenced the course and kinetics of the crystallization process. Significant changes in the shape of phase conversion curves and

in the values of half-time of crystallization were observed. For all composite samples, an increase in the degree of phase conversion and a reduction in the half-time of crystallization compared to unfilled PP can be noticed. It can also be observed that the composites with wood modified with ammonium ionic liquids were characterized by comparable values of $t_{0.5}$ to the systems with unmodified wood (appx. 2.4–2.5 min). In the case of composites containing wood modified with imidazolium liquids, a shortening of half-times of crystallization was noted, which is particularly noticeable for the system with wood treated with a modifier with a shorter alkyl substituent ($t_{0.5}$ = 2.2 min). The differences in the values of the crystallization parameters obtained by the samples modified with ammonium and imidazolium liquids may be caused by the different nature of their interactions both with the wood surface and with PP chains. During modification, ionic liquids are built into the structure of wood, which in consequence may hinder migration of polymer chains, causing spatial hindrance around the lignocellulosic filler. The comparison of the effect of the alkyl chain length shows that the course of the nucleation process is easier in the case of a liquid-modified wood with a shorter alkyl substituent.

Chemical modification of wood with ionic liquids containing functional groups capable of forming permanent covalent bonds is a new field of research and there are no reports in the literature devoted to the analysis of the influence of this modifying factor on the physicochemical properties of the filler, including its nucleation activity. Previous studies on the chemical treatment of wood, in contrast to those obtained in this paper, described a decrease in the nucleation capacity of chemically modified lignocellulosic fillers

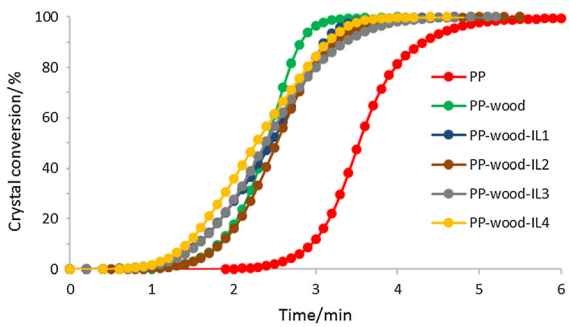


Fig. 8 The crystal conversion of PP matrix and composite materials with wood modified

Table 4 The crystallization half-times ($t_{0.5}$) for all tested systems

	($t_{0.5}$) [min]
PP	3.5
PP-wood	2.4
PP-wood-IL1	2.4
PP-wood-IL2	2.5
PP-wood-IL3	2.3
PP-wood-IL4	2.2

(Amash and Zugenmaier 2000; Arbelaiz et al. 2006; Yang et al. 2010; Borysiak 2012; Johari et al. 2016). The increase in the surface activity of wood modified with imidazolium ionic liquid containing carboxyl groups obtained in this study is extremely important, although it should be emphasized that the mechanism of the heterogeneous nucleation process is a complicated process, dependent on many factors and has not been fully understood yet.

In order to confirm the obtained results concerning the improvement of the nucleation activity of wood subjected to chemical modification, in the next stage, polarized light microscopy studies were performed with a heating attachment.

Hot stage polarized light microscope

Figure 9 shows the process of isothermal crystallization of polypropylene in the presence of various lignocellulosic fillers at 136 °C.

The obtained microscopic images show a large variation in the course of isothermal crystallization of polypropylene, which shows how much the process is influenced by the type of filler used. In all samples, the formation of transcrystalline structures of the polypropylene matrix was observed, but with different effectiveness. In each system, the nucleation took place preferentially along the wood filler, although in the case of composites containing wood modified with ammonium liquids (Fig. 9b and c), simultaneous formation of a fine-spherulite structure in the "mass" of the polymer and the formation of transcrystalline structures near the wood surface with a very low density were observed. A completely different course of crystallization occurs in systems with wood modified with imidazolium compounds (Fig. 9d and e). For these systems, mainly the formation of transcrystalline structures was observed, while few spherulites appear in the "mass" of the polymer. However, it can be seen

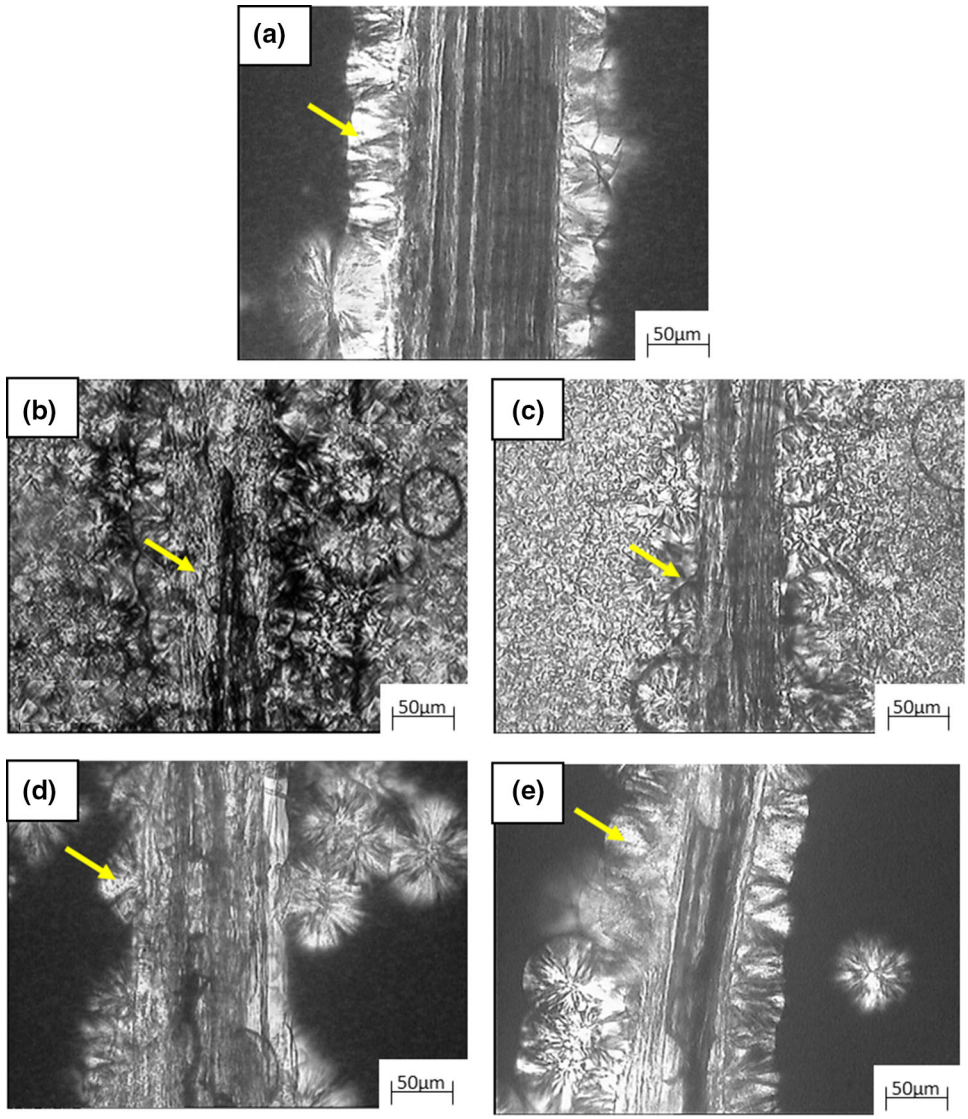


Fig. 9 PLM pictures of polypropylene recorded in the presence of: **a** unmodified wood, **b** wood-IL1, **c** wood-IL2, **d** wood-IL3, **e** wood-IL4. The yellow arrow marks the appearing TLC layer

that the effectiveness of the formation of structures at the interface significantly depends on the structure of the imidazolium cation. The use of a modifier with a shorter alkyl substituent (Fig. 9e) is responsible for obtaining a very high nucleation activity of the wood surface, which is manifested by a high density of the formed centers of nuclei. In the case of using an imidazolium liquid with a longer alkyl substituent C14 (Fig. 9d), the formation of TCL layers was also found, but with a much lower density It is also worth emphasizing that the on-line research of the crystallization process showed that the modification of wood with the use of ammonium ionic liquids and imidazolium liquids with a long aliphatic chain resulted in a reduction of the nucleation capacity of wood compared to the unmodified filler (Fig. 9a).

In the further part of the study, the average growth rate of spherulites was determined for all tested systems. The obtained results are summarized in Table 5.

The highest growth rate of the TLC layer was recorded for the PP-wood-IL4 system (5 µm/min), for

which the highest efficiency of heterogeneous nucleation was observed. This value is higher than the growth rate of TCL for the system with unmodified wood (4.5 μm/min), which clearly confirms the increase in the nucleation activity of wood in the case of using the modifier in the form of an imidazolium liquid with a shorter alkyl substituent For composites containing wood modified with ammonium liquids, the lowest growth rate of TCL was obtained (appx. 2 μm/min), which confirms that this type of modification is responsible for the reduction of nucleation activity. The use of wood modification with the use of imidazolium liquid with a longer alkyl substituent resulted in obtaining slightly higher TCL growth rates compared to ammonium modifying systems.

The literature reports to date indicate that there are many factors influencing the mechanism of the transcrystalline layer formation in the polymer matrix. These include, for example, the type and structure of the filler, the topography of its surface, and the cooling rate (Cai et al. 1997; Quan et al. 2005; Borysiak 2013b; Raka and Bogoeva-Gaceva 2017). It should also be emphasized that the previous studies mainly show that carrying out the chemical modification of lignocellulosic fillers with modifiers reduces the nucleating activity, which the authors often explain by removing impurities and other non-structural components of wood that can potentially be active nucleants.

In this study, it was shown that the selection of an appropriate modifier structure in the form of imidazolium ionic liquid may contribute to the increase of nucleating activity, which is extremely important in the context of obtaining good interfacial adhesion. Such an effect of improving nucleation activity may be the result of a better matching of the crystal structure of cellulose functionalized with an ionic liquid with a suitable structure of the imidazolium cation to the polypropylene chains. Considerations of the related epitaxy effect responsible for the formation of transcrystalline structures have been the subject of several papers (Borysiak 2010, 2013a).

Table 5 Growth Rate of TCL in WPCs

Samples	Growth rate of TLC [μm/min]
PP-wood	4.5
PP-wood-IL1	2.0
PP-wood-IL2	2.1
PP-wood-IL3	2.8
PP-wood-IL4	5.0

In conclusion, microscopic studies have shown that designing an appropriate structure of the modifying agent for chemical wood treatment is an important criterion in obtaining fillers with good nucleation activity. The results of microscopic study are consistent with the DSC tests which show that the composites with wood modified with imidazolium ionic liquid with alkyl substituent C12 showed the highest nucleation activity, which is confirmed by the determined kinetic parameters of the nucleation and crystallization process of the polymer matrix in the presence of fillers.

The phenomenon of transcrystalline layer formation in the process of polypropylene crystallization in the presence of the filler is extremely important and particularly desirable, because its occurrence is directly connected with obtaining much better mechanical properties of the material in comparison with those in which this phenomenon does not occur. Therefore, mechanical tests were also performed (Sect. Mechanical testing) to confirm the application potential of the obtained composite materials.

X-ray diffraction examination

The XRD analysis was performed in order to determine the influence of the wood functionalization on the supermolecular structure of composite materials. The obtained diffraction curves are shown in Fig. 10.

On the diffractograms can be observed maxima indicating the presence of two polymorph variety of polypropylene. The α-PP form was recorded at the diffraction angles 2Θ = 14°, 17°, 18.5°, 21° and 22°, while the maximum related to the β-PP variety appeared at the deflection angles of 16.2°. By analyzing the obtained diffraction curves, the exact contents of the β-PP form in the tested systems were determined. The results are summarized in Table 6.

The content of polymorphic beta variety in unfilled PP was 9%. The composite materials were characterized by significantly higher contents of this structure. The highest results were recorded for the systems containing wood modified with imidazolium ionic liquid IL3 and IL4 (34 and 39%). The introduction of fillers treated with ammonium ionic liquids to the

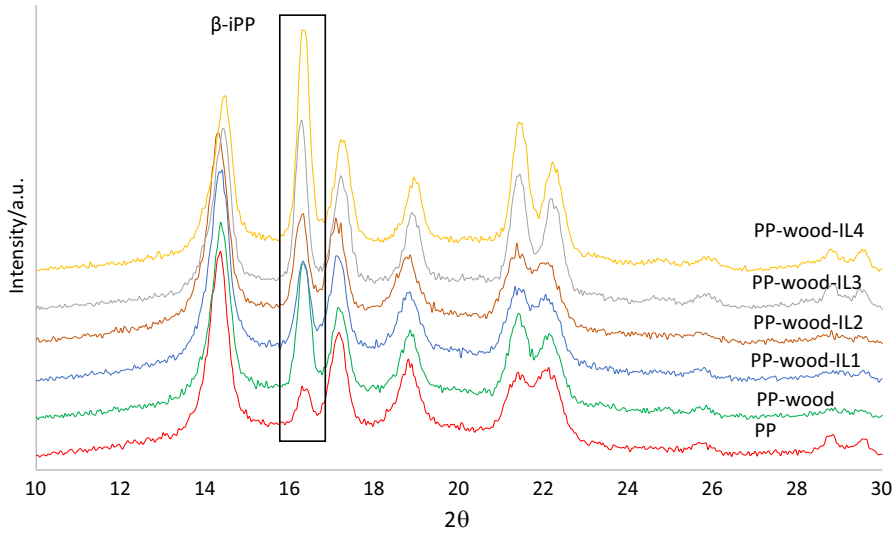


Fig. 10 X-ray diffraction pattern of PP and its composites with unmodified and modified wood

matrix resulted in a significant reduction in the content of the β-PP form, even below the value for raw wood, 20% for PP-wood-IL1 and 23% for PP-wood-IL2.

The formation of the hexagonal β structure of isotactic polypropylene in the tested systems can be explained by the action of shear forces occurring during the processing process. Their effect is enhanced when filler particles are introduced into the high-molecular polymer matrix. It is related to the appearance of additional stresses between the components. It should be noted that the shaping of the β-PP polymorph is also influenced by the course of the crystallization process of the polymer matrix. It is well known that this process is characterized by the occurrence of a polymorphic transition from the metastable ß-phase to the stable α-phase (Varga 1992b; Lotz 1998; Mollova et al. 2013). Similar relationships were observed in previous work, where the improvement of interfacial interactions was obtained in the modification process with hybrid propylene/silane compounds (Odalanowska et al. 2021).

The obtained results correlate very well with the previously determined crystallization parameters. The highest efficiency of β-PP formation was observed for the PP-wood-IL4 system for which the highest Tc values and the highest TCL layer formation rate were recorded. The decrease in the nucleation activity of fillers modified with ammonium ionic liquids, observed in the results of DSC tests and in microscopy, was consequently associated with obtaining the lowest content of the hexagonal phase. The obtained results showed that it is possible to precisely design the structure of an ionic liquid capable of modifying the lignocellulosic filler, the introduction of which into the matrix will result in obtaining the assumed crystallization parameters and, consequently, specific functional properties of the material.

Table 6 The content of β-phase in WPCs

	kβ [%]
PP	9
PP-wood	25
PP-wood-IL1	20
PP-wood-IL2	23
PP-wood-IL3	34
PP-wood-IL4	39

Mechanical testing

Mechanical tests were carried out in order to evaluate the effect of the applied novel method of filler modification on the strength characteristics of the obtained polymer composites. The results of strength at break, Young's modulus, elongation at break and impact toughness are summarized in Table 7.

It was noticed that all composite systems had better tensile strength properties compared to the unfilled material. The introduction of raw wood and wood modified with ammonium ionic liquids into the matrix

resulted in an increase of this parameter by about 10%. It can be seen that significantly higher values of stress at break were obtained when wood was modified with imidazolium ionic liquids. The composites with wood modified with imidazolium ionic liquids with shorter aliphatic substituents (PP-wood-IL4) showed tensile strengths of about 39 MPa. The conducted research also showed that the highest value of Young's modulus of elasticity (2.51 GPa) was recorded for the system containing wood subjected to modification with an ionic liquid containing a cation with a shorter alkyl substituent. In the case of composites with wood modified with imidazolium IL with a longer aliphatic substituent, comparable values of modulus of elasticity were found in composites with unmodified wood. The use of wood modified with ammonium liquids resulted in composites with lower modulus values.

Very interesting results were obtained in the study of impact strength and elongation at break. All tested systems were characterized by lower values of these parameters in comparison to the matrix, which is a characteristic feature of the produced polymeric composite materials (Nuñez et al. 2003; Ndiaye et al. 2012; Michalska-Pozoga and Rydzkowski 2016). However, modification of the filler with the imidazolium ionic liquid with a shorter alkyl substituent resulted in a considerable variation. PP-wood-IL4 composites were characterized by an increase in elongation at break (up to three times) and an increase in the impact toughness (appx. 50%) compared to materials filled with raw wood. It should be added that the statistical analysis showed very similar values of standard deviations for all tested composite systems, which in the case of tensile strength results are approx. 1%, and in the case of Young's modulus approx. 3–5%. The situation is slightly different in the case of the results of elongation at break and impact strength. It was noticed that much lower values of standard deviations were obtained in the case of composites containing wood modified with ionic liquids, which amount to approx. 3–7% (elongation at break) and 1–2% (for impact strength). In the case of composites with unmodified wood, these values are 16% and 5%, respectively. The obtained results of the analysis prove the uniform dispersion of the modified filler in the matrix, which could not be obtained in the case of raw wood.

The obtained results clearly indicate that this system was characterized by the best interfacial adhesion, which perfectly correlates with the performed DSC and microscopic examinations. The composites with wood modified with the IL4 ionic liquid showed high nucleation activity, which confirmed the formation of transcrystalline structures at the interface of the filler polymer, which in turn resulted in obtaining very good strength properties. In addition, the achievement of high flexibility and impact strength can also be explained by the high content of the β-PP form, which, according to the literature, is characterized by much higher flexibility and impact strength than the α form (Varga 1992a; Borysiak et al. 2018). It is worth emphasizing, however, that the final properties of composite materials depend not only on the content of individual polymorphs of the polypropylene matrix, but also on such factors as: the degree of crystallinity of the cellulose filler or the topography of the filler surface. However, it is difficult to assess the direct impact of lowering the degree of crystallinity of cellulose fillers as a result of the chemical modifications carried out, because during the preparation of composite materials by means of extrusion and injection techniques, the

Table 7 Mechanical properties of PP and wood/PP composites

Composites	Tensile Strength [MPa]	Young's Modulus [GPa]	Elongation at break [%]	Impact strength [kJ/m2]
PP	30.1 ± 0.18	1.32 ± 0.12	406 ± 18.4	54.1 ± 0.58
PP-wood	33.6 ± 0.31	2.34 ± 0.11	3.72 ± 0.62	21.7 ± 1.08
PP-wood-IL1	32.9 ± 0.41	2.07 ± 0.06	7.1 ± 0.32	25.4 ± 0.38
PP-wood-IL2	34.3 ± 0.32	2.04 ± 0.08	6.8 ± 0.24	26.1 ± 0.47
PP-wood-IL3	36.4 ± 0.28	2.27 ± 0.12	4.6 ± 0.35	22.7 ± 0.63
PP-wood-IL4	39.3 ± 0.36	2.51 ± 0.11	12.4 ± 0.41	32.1 ± 0.41

shear forces responsible for the formation of individual polymorphs of the polymer matrix, which are characterized by different strength properties, will always be present.

The conducted mechanical tests allowed to unequivocally confirm the effectiveness of the modification in terms of hydrofibilization of the filler surface, which consequently significantly influenced the strength parameters of the obtained composite materials.

Conclusions

The paper presents the possibility of using newly synthesized ionic liquids containing reactive functional groups in the process of hydrophobization of the surface of lignocellulosic fillers and the influence of the modification on the physicochemical properties of WPCs was determined. High effectiveness of the reaction was confirmed by FTIR and XRD investigations of the modified fillers. In the FTIR spectra, an increase in the intensity of the bands was observed, which come from the C=O and C–O-stretching vibrations of the ester group, respectively. Moreover, the appearance of bands characteristic for S=O, C–N and C–F bonds was recorded. Chemical modification also influenced the supermolecular structure of the filler and its nucleation activity in relation to the polymer matrix. The greatest changes were observed for the fillers modified with 1-carboxymethyl-3-dodecylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (IL4). The composites containing this filler were characterized by the highest content of the hexagonal form of β-PP and significantly higher nucleation capacity compared to composites containing raw wood. The highest Tc values and the lowest t0.5 values were obtained for PP-wood-IL4 systems. Moreover, the PLM images showed the greatest efficiency in the formation of the highly desirable transcrystalline TLC layer. Modification of wood with ammonium ionic liquids (IL1, IL2) and imidazolium ionic liquid with a longer alkyl substituent (IL3) resulted in the lack of significant change in the nucleation capacity of the fillers in relation to the matrix, despite the increase in the beta phase content in composite systems.

Changes in the polymorphic structure of composites containing modified wood compared to systems with raw wood resulted in obtaining better strength properties of the composites. The obtained results indicate the high efficiency of the filler modification reactions in terms of their hydrophobization, and thus the improvement of interactions at the interphase level.

In summary, a relationship between the structure of the ionic liquid used for modification and the physicochemical properties of composites were found. It has been shown that it is possible to accurately design an ionic liquid containing a reactive functional group capable of interacting with the hydroxyl groups of cellulose molecules, which will result in obtaining composite materials with a predetermined supermolecular structure, high nucleation activity, and consequently decisive for the final strength properties. Moreover, it should be emphasized that the possibility of functionalisation of lignocellulosic material with the use of innovative ionic liquids was presented for the first time, without the need to use organic solvents or other modifiers.

Acknowledgments This work was supported by the Polish Ministry of Education and Science.

Declarations

Conflict of interest The authors declare that there are no conflicts of interest associated with the work presented.

Human or animal rights The authors declare that no animals or human research has been conducted in this work.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

References

Abdulkhani A, Hosseinzadeh J, Ashori A et al (2014) Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite. Polym Test

35:73–79. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.03.002

Abushammala H, Hettegger H, Bacher M et al (2017) On the mechanism of the unwanted acetylation of polysaccharides by 1,3-dialkylimidazolium acetate ionic liquids: part 2—the impact of lignin on the kinetics of cellulose acetylation. Cellulose 24:2767–2774. https://doi.org/10.1007/s10570-017-1322-x

Alan KTL, Ada Pui Yan Hung (2017) Natural Fiber-Reinforced Biodegradable and Bioresorbable Polymer Composites

Amash A, Zugenmaier P (2000) Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites. Polymer (guildf). https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00273-6

Anugwom I, Mäki-Arvela P, Virtanen P et al (2012) Selective extraction of hemicelluloses from spruce using switchable ionic liquids. Carbohydr Polym 87:2005–2011. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.006

Arbelaiz A, Fernández B, Ramos JA, Mondragon I (2006) Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: effect of treatments. Thermochim Acta 440:111–121. https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.10.016

Arwinfar F, Hosseinihashemi SK, Latibari AJ et al (2016) Mechanical properties and morphology of wood plastic composites produced with thermally treated beech wood. BioResources 11(1):1494–1504. https://doi.org/10.15376/biores.11.1.1494-1504

Ashori A (2008) Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries! Bioresour Technol 99:4661–4667. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.043

Ashori A, Babaee M, Jonoobi M, Hamzeh Y (2014) Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion. Carbohydr Polym. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.067

Berga L, Bruce I, Nicol TWJ et al (2020) Cellulose dissolution and regeneration using a non-aqueous, non-stoichiometric protic ionic liquid system. Cellulose 27:9593–9603. https://doi.org/10.1007/s10570-020-03444-8

Bledzki A, Gassan J (1999) Composites reinforced with cellulose based fibres. Prog Polym Sci 24:221–274

Borysiak S (2010) A study of transcrystallinity in polypropylene in the presence of wood irradiated with gamma rays. J Therm Anal Calorim 101:439–445. https://doi.org/10.1007/s10973-010-0780-2

Borysiak S (2012) Influence of wood mercerization on the crystallization of polypropylene in wood/PP composites. J Therm Anal Calorim 109:595–603. https://doi.org/10.1007/s10973-012-2221-x

Borysiak S (2013a) Fundamental studies on lignocellulose/polypropylene composites: effects of wood treatment on the transcrystalline morphology and mechanical properties. J Appl Polym Sci 127:1309–1322. https://doi.org/10.1002/app.37651

Borysiak S (2013b) Influence of cellulose polymorphs on the polypropylene crystallization. J Therm Anal Calorim 113:281–289. https://doi.org/10.1007/s10973-013-3109-0

Borysiak S, Grząbka-Zasadzińska A, Odalanowska M et al (2018) The effect of chemical modification of wood in ionic liquids on the supermolecular structure and mechanical properties of wood/polypropylene composites. Cellulose 25:4639–4652. https://doi.org/10.1007/s10570-018-1892-2

Cai Y, Petermann J, Wittich H (1997) Transcrystallization in fiber-reinforced isotactic polypropylene composites in a temperature gradient. J Appl Polym Sci 65:67–75. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970705)65:1%3c67::AID-APP9%3e3.0.CO;2-O

Cao X, Zhu M, Fan F et al (2020) All-cellulose composites based on jute cellulose nanowhiskers and electrospun cellulose acetate (CA) fibrous membranes. Cellulose 27:1385–1391. https://doi.org/10.1007/s10570-019-02880-5

Croitoru C, Patachia S (2016) Pro Ligno 12:28–33

Croitoru C, Varodi AM, Timar MC et al (2018) Wood-plastic composites based on HDPE and ionic liquid additives. J Mater Sci 53:4132–4143. https://doi.org/10.1007/s10853-017-1826-7

Dányádi L, Móczó J, Pukánszky B (2010) Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites. Compos Part A Appl Sci Manuf 41:199–206. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.10.008

Earle MJ, Seddon KR (2002) Ionic liquids: green solvents for the future. ACS Symp Ser 819:10–25. https://doi.org/10.1021/bk-2002-0819.ch002

Ellis WD, O'dell JL (1999) Wood-polymer composites made with acrylic monomers, isocyanate, and maleic anhydride. J Appl Polym Sci. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990919)73:12%3c2493::AID-APP18%3e3.0.CO;2-C

Feder-Kubis J, Zabielska-Matejuk J, Stangierska A et al (2019) Toward designing "sweet" ionic liquids containing a natural terpene moiety as effective wood preservatives. ACS Sustain Chem Eng 7:15628–15639. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03645

FitzPatrick M, Champagne P, Cunningham MF (2012) The effect of subcritical carbon dioxide on the dissolution of cellulose in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. Cellulose 19:37–44. https://doi.org/10.1007/s10570-011-9607-y

French AD (2014) Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. Cellulose 21:885–896. https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4

Frone AN, Berlioz S, Chailan JF, Panaitescu DM (2013) Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites. Carbohydr Polym 91:377–384. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.054

Hasan M, Gopakumar DA, Arumughan V et al (2019) Robust superhydrophobic cellulose nanofiber aerogel for multifunctional environmental applications. Polymers (basel). https://doi.org/10.3390/polym11030495

Heinze T, Schwikal K, Barthel S (2005) Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization. Macromol Biosci 5:520–525. https://doi.org/10.1002/mabi.200500039

Herrera-Díaz R, Sepúlveda-Villarroel V, Pérez-Peña N et al (2018) Effect of wood drying and heat modification on some physical and mechanical properties of radiata pine. Dry Technol 36:537–544. https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1342094

Hindeleh AM, Johnson DJ (1971) The resolution of multipeak data in fibre science. J Phys D Appl Phys. https://doi.org/10.1088/0022-3727/4/2/311

Hinner LP, Wissner JL, Beurer A et al (2016) Homogeneous vinyl ester-based synthesis of different cellulose derivatives in 1-ethyl-3-methyl-imidazolium acetate. Green Chem 18:6099–6107. https://doi.org/10.1039/C6GC02005D

Hokkanen S, Bhatnagar A, Sillanpää M (2016) A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. Water Res 91:156–173. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008

Huddleston JG, Visser AE, Reichert WM et al (2001) Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. Green Chem 3:156–164. https://doi.org/10.1039/b103275p

Ichazo MN, Albano C, González J et al (2001) Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. Compos Struct 54:207–214. https://doi.org/10.1016/S0263-8223(01)00089-7

Inagaki T, Siesler HW, Mitsui K, Tsuchikawa S (2010) Difference of the crystal structure of cellulose in wood after hydrothermal and aging degradation: a NIR spectroscopy and XRD study. Biomacromol 11:2300–2305. https://doi.org/10.1021/bm100403y

Isik M, Sardon H, Mecerreyes D (2014) Ionic liquids and cellulose: dissolution, chemical modification and preparation of new cellulosic materials. Int J Mol Sci 15:11922–11940. https://doi.org/10.3390/ijms150711922

Johari AP, Kurmvanshi SK, Mohanty S, Nayak SK (2016) Influence of surface modified cellulose microfibrils on the improved mechanical properties of poly (lactic acid). Int J Biol Macromol 84:329–339. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.12.038

Joly C, Kofman M, Gauthier R (1996) Polypropylene/cellulosic fiber composites: chemical treatment of the cellulose assuming compatibilization between the two materials. J Macromol Sci - Pure Appl Chem. https://doi.org/10.1080/10601329608011023

Kaboorani A, Faezipour M, Ebrahimi G (2008) Feasibility of using heat treated wood in wood/thermoplastic composites. J Reinf Plast Compos 27:1689–1699. https://doi.org/10.1177/0731684407084207

Kakko T, King AWT, Kilpeläinen I (2017) Homogenous esterification of cellulose pulp in [DBNH][OAc]. Cellulose 24:5341–5354. https://doi.org/10.1007/s10570-017-1521-5

Kalia S, Kaith BS, Kaur I (2009) Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-a review. Polym Eng Sci. https://doi.org/10.1002/pen.21328

Kazayawoko M, Balatinecz JJ, Matuana LM (1999) Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. J Mater Sci 34:6189–6199. https://doi.org/10.1023/A:1004790409158

Kilpeläinen I, Xie H, King A et al (2007) Dissolution of wood in ionic liquids. J Agric Food Chem 55:9142–9148. https://doi.org/10.1021/jf071692e

Lenes M, Gregersen ØW (2006) Effect of surface chemistry and topography of sulphite fibres on the transcrystallinity of polypropylene. Cellulose 13:345–355. https://doi.org/10.1007/s10570-006-9057-0

Li C, Wang Q, Zhao ZK (2008) Acid in ionic liquid: an efficient system for hydrolysis of lignocellulose. Green Chem 10:177–182. https://doi.org/10.1039/b711512a

Lotz B (1998) α and β phases of isotactic polypropylene: a case of growth kinetics 'phase reentrency' in polymer crystallization. Polymer (guildf) 39:4561–4567. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10147-1

Mantanis GI (2017) Chemical modification of wood by acetylation or furfurylation: A review of the present scaled-up technologies. BioResources. https://doi.org/10.15376/biores.12.2.4478-4489

Martins G, Antunes F, Mateus A, Malça C (2017) Optimization of a wood plastic composite for architectural applications. Procedia Manuf 12:203–220. https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.08.025

Michalska-Pozoga I, Rydzkowski T (2016) The effect of extrusion conditions for a screw-disk plasticizing system on the mechanical properties of wood-polymer composites (WPC). Polimery/Polymers 61(3):202–210. https://doi.org/10.14314/polimery.2016.202

Mohanty AK, Misra M, Hinrichsen G (2000) Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. Macromol Mater Eng 276–277:1–24. https://doi.org/10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1%3c1::AID-MAME1%3e3.0.CO;2-W

Mollova A, Androsch R, Mileva D et al (2013) Crystallization of isotactic polypropylene containing beta-phase nucleating agent at rapid cooling. Eur Polym J 49:1057–1065. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.015

Nachtigall SMB, Cerveira GS, Rosa SML (2007) New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites. Polym Test 26:619–628. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.03.007

Ndiaye D, Diop B, Thiandoume C et al (2012) Morphology and Thermo Mechanical Properties of Wood/Polypropylene Composites. Polypropylene 4:415–428

Nuñez AJ, Sturm PC, Kenny JM et al (2003) Mechanical characterization of polypropylene-wood flour composites. J Appl Polym Sci 88:1420–1428. https://doi.org/10.1002/app.11738

Odalanowska M, Woźniak M, Ratajczak I et al (2021) Propolis and organosilanes as innovative hybrid modifiers in wood-based polymer composites. Materials (basel). https://doi.org/10.3390/ma14020464

Oksman K, Skrifvars M, Selin JF (2003) Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. Compos Sci Technol 63:1317–1324. https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00103-9

Ones DAEJ (1978) Fourier transform infrared spectra. Fourier Transform Infrared Spectra. https://doi.org/10.1016/c2009-0-22072-1

Pandey KK (1999) A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. J Appl Polym Sci 71:1969–1975. https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19990321)71:12%3c1969::aid-app6%3e3.0.co;2-d

Paukszta D, Borysiak S (2013) The influence of processing and the polymorphism of lignocellulosic fillers on the structure

and properties of composite materials-A review. Materials (basel) 6:2747–2767. https://doi.org/10.3390/ma6072747
Pernak J, Zabielska-Matejuk J, Kropacz A, Foksowicz-Flaczyk J (2004) Ionic liquids in wood preservation. Holzforschung 58:286–291. https://doi.org/10.1515/HF.2004.044
Petrič M (2013) Surface modification of wood. Rev Adhes Adhes. https://doi.org/10.7569/raa.2013.097308
Plechkova NV, Seddon KR (2008) Applications of ionic liquids in the chemical industry. Chem Soc Rev 37:123–150. https://doi.org/10.1039/b006677j
Quan H, Li ZM, Yang MB, Huang R (2005) On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites. Compos Sci Technol 65:999–1021. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.11.015
Quillin DT, Caulfield DF, Koutsky JA (1993) Crystallinity in the polypropylene/cellulose system. I. Nucleation and crystalline morphology. J Appl Polym Sci 50:1187–1194
Rabiej S (1991) A comparison of two X-ray diffraction procedures for crystallinity determination. Eur Polym J 27:947–954. https://doi.org/10.1016/0014-3057(91)90038-P
Raka L, Bogoeva-Gaceva G (2017) Crystallization of polypropylene: application of differential scanning calorimetry part i isothermal and non-isothermal crystallization. Contrib Sect Nat Math Biotech Sci 29:69–87. https://doi.org/10.20903/csnmbs.masa.2008.29.1-2.13
Robin JJ, Breton Y (2001) Reinforcement of recycled polyethylene with wood fibers heat treated. J Reinf Plast Compos 20:1253–1262. https://doi.org/10.1106/JGKV-EDG4-WYEW-1TT6
Rojas OJ (2016) Cellulose Chemistry and Properties: Fibers Nanocelluloses and Advanced Materials. Springer
Sabu Thomas PM, Visakh APM (2012) Advances in Natural Polymers: Composites and Nanocomposites. Springer
Salon MCB, Gerbaud G, Abdelmouleh M et al (2007) Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR. Magn Reson Chem. https://doi.org/10.1002/mrc.1994
Sandberg D, Kutnar A, Mantanis G (2017) Wood modification technologies - a review. Iforest 10:895–908. https://doi.org/10.3832/ifor2380-010
Shang W, Huang J, Luo H et al (2013) Hydrophobic modification of cellulose nanocrystal via covalently grafting of castor oil. Cellulose. https://doi.org/10.1007/s10570-012-9795-0
Sun N, Rahman M, Qin Y et al (2009) Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. Green Chem 11:646–655. https://doi.org/10.1039/b822702k
Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD (2002) Dissolution of cellose with ionic liquids. J Am Chem Soc 124:4974–4975. https://doi.org/10.1021/ja025790m
Thakur VK, Thakur MK (2014) Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. Carbohydr Polym 109:102–117. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.039
Thakur MK, Gupta RK, Thakur VK (2014a) Surface modification of cellulose using silane coupling agent. Carbohydr Polym. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.041
Thakur VK, Thakur MK, Gupta RK (2014) Review: Raw Natural Fiber-Based Polymer Composites. Int J Polym Anal Charact 19(3):256–71
Tserki V, Zafeiropoulos NE, Simon F, Panayiotou C (2005) A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. Compos Part A: Appl Sci Manuf 36(8):1110–1118
Tufan M, Güleç T, Peşman E, Ayrilmis N (2016) Technological and thermal properties of thermoplastic. Bioresour 11(2):3153–3164. https://doi.org/10.15376/biores.11.2.3153-3164
Varga J (1992) Supermolecular structure of isotactic polypropylene. J Mater Sci 27:2557–2579. https://doi.org/10.1007/BF00540671
Vitz J, Erdmenger T, Haensch C, Schubert US (2009) Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids. Green Chem 11:417–442. https://doi.org/10.1039/b818061j
Wang C, Liu CR (1999) Transcrystallization of polypropylene composites: nucleating ability of fibres. Polymer (guildf) 40:289–298. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00240-7
Wu J, Zhang J, Zhang H et al (2004) Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. Biomacromol 5:266–268. https://doi.org/10.1021/bm034398d
Yang Z, Peng H, Wang W, Liu T (2010) Crystallization behavior of poly(ε-caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. J Appl Polym Sci 116:2658–2667. https://doi.org/10.1002/app
Zabielska-Matejuk J, Stangierska A, Kot M (2015) New ammonium- and 1,2,4-triazolium-based ionic liquids for wood preservation. J Wood Chem Technol 35:178–192. https://doi.org/10.1080/02773813.2014.909852
Zafeiropoulos NE, Baillie CA, Matthews FL (2001) Study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials. Compos Part A Appl Sci Manuf 32:525–543. https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00058-0
Zhu M, Cao Q, Liu B et al (2020) A novel cellulose acetate/poly (ionic liquid) composite air filter. Cellulose 27:3889–3902. https://doi.org/10.1007/s10570-020-03034-8

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Publikacja P5

Odalanowska M., Woźniak M., Ratajczak I., Zielińska D., Cofta G., Borysiak S.

Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-based Polymer Composites

Materials, 2021, 14, 464-1-464-18

IF (2021): 3,748; MEN: 140

materials

MDPI

Article

Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-Based Polymer Composites

Majka Odalanowska [1], Magdalena Woźniak [2], Izabela Ratajczak [2,*], Daria Zielińska [1], Grzegorz Cofta [3] and Sławomir Borysiak [1,*]

[1] Institute of Chemical Technology and Engineering, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60965 Poznan, Poland; majka.odalanowska@doctorate.put.poznan.pl (M.O.); daria.d.zielinska@doctorate.put.poznan.pl (D.Z.)
[2] Department of Chemistry, Faculty of Forestry and Wood Technology, Poznan University of Life Sciences, Wojska Polskiego 75, 60625 Poznan, Poland; magdalena.wozniak@up.poznan.pl
[3] Department of Wood Chemical Technology, Faculty of Forestry and Wood Technology, Poznan University of Life Sciences, Wojska Polskiego 28, 60637 Poznan, Poland; grzegorz.cofta@up.poznan.pl
* Correspondence: izabela.ratajczak@up.poznan.pl (I.R.); slawomir.borysiak@put.poznan.pl (S.B.); Tel.: +48-618487825 (I.R.); +48-616653549 (S.B.)

Abstract: The article presents characteristics of wood/polypropylene composites, where the wood was treated with propolis extract (EEP) and innovative propolis-silane formulations. Special interest in propolis for wood impregnation is due to its antimicrobial properties. One propolis-silane formulation (EEP-TEOS/VTMOS) consisted of EEP, tetraethyl orthosilicate (TEOS), and vinyltrimethoxysilane (VTMOS), while the other (EEP-TEOS/OTEOS) contained EEP, tetraethyl orthosilicate (TEOS), and octyltriethoxysilane (OTEOS). The treated wood fillers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic absorption spectrometry (AAS), and X-ray diffraction (XRD), while the composites were investigated using differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), and optical microscopy. The wood treated with EEP and propolis-silane formulations showed resistance against moulds, including *Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum*, and *Trichoderma viride*. The chemical analyses confirmed presence of silanes and constituents of propolis in wood structure. In addition, treatment of wood with the propolis-silane formulations produced significant changes in nucleating abilities of wood in the polypropylene matrix, which was confirmed by an increase in crystallization temperature and crystal conversion, as well as a decrease in half-time of crystallization parameters compared to the untreated polymer matrix. In all the composites, the formation of a transcrystalline layer was observed, with the greatest rate recorded for the composite with the filler treated with EEP-TEOS/OTEOS. Moreover, impregnation of wood with propolis-silane formulations resulted in a considerable improvement of strength properties in the produced composites. A dependence was found between changes in the polymorphic structures of the polypropylene matrix and strength properties of composite materials. It needs to be stressed that to date literature sources have not reported on treatment of wood fillers using bifunctional modifiers providing a simultaneous effect of compatibility in the polymer-filler system or any protective effect against fungi.

Keywords: wood/polypropylene composites; wood treatment; propolis; mechanical properties; supermolecular structure

check for updates

Citation: Odalanowska, M.; Woźniak, M.; Ratajczak, I.; Zielińska, D.; Cofta, G.; Borysiak, S. Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-Based Polymer Composites. *Materials* **2021**, *14*, 464. https://doi.org/10.3390/ma14020464

Academic Editor: Reza Hosseinpourpia
Received: 12 December 2020
Accepted: 14 January 2021
Published: 19 January 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

1. Introduction

The progressing depletion of fossil fuels as well as increasing environmental awareness and green consumerism result in the development of new products such as, e.g., wood/polymer composites (WPC). For over twenty years, composites of thermoplastic polymers with natural components have been applied in various branches of industry, including the automotive and construction industries [1,2]. Lignocellulose fillers exhibit

many advantageous properties such as weight saving, good acoustic and thermal insulation, nonabrasive effect, and good availability [3]. However, these fillers have one important disadvantage, high hydrophilicity, causing poor adhesion to non-polar polymers such as, e.g., polypropylene, as well as sparse dispersion of filler particles in the polymer matrix. For this reason, it is essential to introduce certain modifications in order to improve interface interactions in the composite system. Various methods are used to enhance compatibility between lignocellulose fillers and polymer matrices, e.g., chemical modification [4–6], surface grafting of polymers onto fillers [7], introduction of compatibilisers such as maleated polymer [8], and treatment with coupling agents [9–12].

Silanes are effective coupling agents, which are extensively used to enhance polymer–filler interactions [13–17]. These compounds enter condensation reactions with hydroxyl groups of wood, at the same time causing entanglement of polymer matrix chains with xylem fibers. The mechanism results from the fact that hydrolysable groups of silane may hydrolyze, as a result forming silanol, which in turn may react with hydroxyl groups of wood, while organofunctional groups may react with polymer chains [11]. The selection of an organofunctional group is determined by the need to ensure good compatibility with the polymer.

Impregnation of wood with silicon compounds improves its dimensional stability and resistance to weather conditions [18–21]. Kim et al. (2011) [22] observed that silane treatment significantly improved tensile, flexural, and impact strength of polypropylene composites. Moreover, Ichazo et al. (2001) [23] found an increase in the moduli and tensile strength of wood/polypropylene composites modified with silanes, which was explained by improved dispersion of filler particles in the polymer matrix. Wood treatment using silanes also caused decreased water adsorption, increased thermal stability of the PP matrix, and more homogeneous morphology [3,24]. In turn, Cichosz et al. (2019) reported increased thermal resistance and particle size of cellulose fibers, as well as reduced mass loss as a result of modification with silane coupling agents.

Another factor causing limitations in the application of WPC composites is related with the relatively low resistance of wood to biological factors, including fungi. Therefore, in recent years, literature sources have reported growing interest in wood impregnation applications of natural products and synthetic compounds characterized by low impact on human health and the environment, including essential oils, chitosan, and terpenes [20,25–28]. Another example in this respect may be provided by propolis, a natural substance with various biological properties, such as antifungal, antibacterial, antioxidant, and antiviral [29–33]. Compared to untreated wood, the material treated with propolis extracts exhibits activity against decay fungi, such as *Coniophora puteana*, *Trametes versicolor*, and *Neolentinus lepiseus* [32,33]. Literature data indicated that the extract of Polish propolis at a concentration above 12% limited the decay of pine wood caused by *C. puteana* [33]. Propolis extract has also been used as a constituent of wood impregnation preparations. These formulations consisting of propolis extract, silver nanoparticles, and chitosan limited decay of pine wood caused by *T. versicolor* when compared to untreated wood [34,35]. In turn, wood impregnated with two propolis-silane formulations, namely, EEP-VTMOS/TEOS (propolis extract (EEP) with vinyltrimethoxysilane and tetraethyl orthosilicate) and EEP-MPTMOS/TEOS (EEP with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate and tetraethyl orthosilicate), limited the activity of *C. puteana* even when the wood samples were subjected to leaching with water [36]. In addition, chemical analyses (AAS, XRF, and NMR) confirmed that constituents of the propolis-silane formulations formed permanent bonds with wood [36]. Moreover, the propolis extract was a component of wood protection formulation containing an ethanolic extract of Polish propolis together with caffeine and silicon compounds (methyltrimethoxysilane and octyltriethoxysilane), which inhibited growth of a brown-rot fungus *C. puteana* [37].

The aim of this study was to determine and characterize the supermolecular structure, phase changes, and selected physicochemical properties in composites of polypropylene with pine wood treated using propolis-silane dual component modifiers. To the best of

our knowledge, propolis extract and propolis-silane dual modifiers have not been used as wood modifiers applied to composites materials. Therefore, the originality of this study consists in the evaluation of the effect of propolis-silane modifiers of a wood filler with a difunctional action (antifungal activity, compatibility action) on the structure as well as thermal and mechanical properties of wood/polypropylene composites.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

In this study, Scots pine sapwood (*Pinus sylvestris* L.) was used in the form of sawdust with a grain size of 0.5 mm and wood veneer samples of 20 mm× 20 mm× 0.6 mm.

A commercially available polypropylene Moplen HP456J produced by Basell Orlen Polyolefins (Płock, Poland) with the melt flow index of 3.4 g/10 min (at 230 °C and 2.16 kg), isotacticity of 95%, and T_m = 163–164 °C was used as the polymeric matrix.

Silicon compounds (tetraethyl orthosilicate, vinyltrimethoxysilane, and octyltriethoxysilane) were purchased form Sigma Aldrich (Darmstadt, Germany). The ethanolic extract of Polish propolis was provided by PROP-MAD (Poznań, Poland). Ethanol was purchased from Avantor Performance Materials (Gliwice, Poland). Nitric acid and KBr were purchased from Sigma Aldrich (Darmstadt, Germany).

2.2. Wood Treatment

The first formulation used for wood impregnation (TEOS/VTMOS) consisted of 5% tetraethyl orthosilicate (TEOS) and 5% vinyltrimethoxysilane (VTMOS). The other formulation (TEOS/OTEOS) contained 5% tetraethyl orthosilicate (TEOS) and 5% octyltriethoxysilane (OTEOS). The solvent used to prepare silane formulations was 70% ethanol. In the next stage of this study, 70% ethanol was replaced with the ethanolic extract of Polish propolis (EEP) at a 15% concentration. The first propolis-silane formulation consisted of 15% EEP, tetraethyl orthosilicate (TEOS), and vinyltrimethoxysilane (VTMOS) at a 5% concentration (EEP-TEOS/VTMOS), while the other formulation contained 15% EEP, tetraethyl orthosilicate (TEOS), and octyltriethoxysilane (OTEOS) at a 5% concentration (EEP-TEOS/OTEOS).

The homogenous pine wood material in the form of sawdust was treated with EEP, silanes, and the propolis-silane formulations (1/25 *w/v*). The reaction was run at room temperature with simultaneous stirring, using a magnetic bar stirrer for 2 h. The wood samples were then filtered and dried in air flow at room temperature.

2.3. Characterisation of Treataed Wood

2.3.1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Wood samples were mixed with KBr at a 1/200 mg ratio. Spectra were registered using a Nicolet iS5 spectrophotometer by Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA) with Fourier transform at a range of 500–4000 cm^{-1} and a resolution of 2 cm^{-1}, registering 64 scans.

2.3.2. Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

Wood samples (0.5 g) were mineralized with nitric acid (8 mL) in the microwave mineralization system (CEM Corporation, Matthews, NC, USA) and after cooling, the solutions were filtered and diluted to 50.0 mL with deionized water. The concentration of silicon in wood samples was determined using flame atomic absorption spectrometry in an AA280FS spectrometer (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA).

2.3.3. X-ray Powder Diffraction (XRD)

The supermolecular structure of treated wood was analyzed by means of wide angle X-ray scattering (TUR-M62 diffractometer, Carl Zeiss, Jena, Germany). The diffraction pattern was recorded between 5 and 30° (2θ-angle range) in the step of 0.04°/3 s. The wavelength of the Cu Kα radiation source was 1.5418 Å and the spectra were obtained at

30 mA with an accelerating voltage of 40 kV. Peak deconvolution was performed by the method proposed by Hindeleh and Johnson [38], improved and programmed by Rabiej [39]. After separation of X-ray diffraction lines, the degree of crystallinity (X_c) was determined by comparing the areas under crystalline peaks and the amorphous curve. The changes in the supermolecular structure of wood were analyzed in the function of the chemical modification process.

2.3.4. Biological Activity of Treated Wood

The analyses were carried out on wood veneer samples of 20 mm × 20 mm × 0.6 mm prepared from pine sapwood. The samples were impregnated by soaking in the solutions of modifying formulations. The samples were soaked for 20 min and next conditioned to constant weight at the relative humidity of 65 ± 5% and the temperature of 20 ± 1 °C. The mycological test of treated wood veneer samples was based on the PN EN ISO-846:2019 standard [40]. The tested samples in 5 replicates were evaluated for resistance against *Aspergillus niger* van Tieghem BAM 4 (ATCC 6275), *Chaetomium globosum* Kunze BAM 12 (ATCC 6205), *Penicillium funiculosum* Thom (ATCC 11979), *Paecilomyces variotii* Bainire BAM 19 (ATCC 18502), *Trichoderma virens* (ATCC 9645) and *Ulocladium atrum*. The samples were placed under sterile conditions on the previously prepared and sterilised Petri dishes filled with the agar substrate (potato dextrose agar, Sigma Aldrich, Darmstadt, Germany) and infected using an aqueous solution of spores of the test fungus. The Petri dishes with samples were incubated for 21 days at a temperature of 28 ± 1 °C and relative humidity above 95%. The degree of fungus colonisation on the sample surface was visually observed at 3, 7, 10, 14 and 21 days of the experiment and individually rated using a four-degree scale (Table 1).

Table 1. Mould resistance rating scale.

Index	Degree of Sample Colonisation
−1	No sign of mycelium growth on sample, there is a zone of inhibition on the medium between the sample and mycelium
0	No sign of mycelium growth on sample, there is no zone of inhibition on the medium between the sample and mycelium
1	Less than 33% of the sample surface colonised by the tested fungus mycelium
2	More than 66% of the sample surface colonised by the tested fungus mycelium

2.4. Preparation of Composite Materials

The wood-polypropylene composites containing untreated and treated wood were obtained by the extrusion method. The mixture of polypropylene and 30% wood was mixed in a drum blender for 30 min. This mixture was then conveyed to the feed hopper of a single-screw extruder (Fairex, Le Bourget, France). The length-to-diameter ratio L/D of the extruder was 25. During extrusion the temperatures of the four processing zones were adopted as 140, 180, 190 and 195 °C, respectively, at the die temperature of 190 °C. The extrusion speed was 25 to 30 rpm. Extrusion temperature was kept at less than 200 °C to avoid decomposition and degradation of wood. The extrudate was cooled with 20 °C water after exiting the die and then pelletised into granules. Next, the granules were dried in an oven for 24 h at 60 °C.

The samples used to investigate the material structure and to conduct mechanical strength tests were prepared using an Engel injection moulding machine at the mould temperature of 30 °C. After moulding the specimens for structure analyses were immediately sealed in a polyethylene bag and placed in a vacuum desiccator for a minimum of 24 h prior to structural testing.

2.5. Characterisation of Composite Materials

2.5.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Differential scanning calorimetry was used to characterize thermal properties of composites. The tests were carried out under dynamic conditions using the Netzsch DSC 200 calorimeter (Netzch Group, Selb, Germany) in argon atmosphere. First, the samples were heated up to 220 °C at a rate of 20 °C/min. In order to remove their previous thermal history they were kept at this temperature for 3 min. In the next stage the samples were cooled down at 5 °C/min to 40 °C. The entire cycle was repeated two times and for calculations the data from the second run were used. The crystallization parameters of WPC with unmodified and modified wood fillers, such as crystal conversion (α), half-time of crystallization ($t_{0.5}$) and crystallization temperature (Tc) were determined.

2.5.2. Morphological Analysis

The nucleation ability of the polypropylene matrix in the presence of wood fillers was assessed applying the hot-stage polarized light microscopy. For this purpose a Labophot-2 microscope (Nikon, Tokyo, Japan) coupled with a Panasonic CCS camera (Panasonic, Kadoma, Japan) and equipped with a Linkam TP93 heating stage (Linkam, Tadworth, UK) was used. Composite film placed on the microscope slide was heated to a temperature of 200 °C at a rate of 40 °C/min. The sample was heated for 3 min to erase the thermal memory of the polymer. The material was cooled to 136 °C at a rate of 20 °C/min while isothermal crystallisation was run. In the course of the experiment the induction time for the crystallisation process and the transcrystalline growth rate were determined.

2.5.3. Structural Investigations (XRD)

The wide-angle X-ray diffraction was used to determine polymorphic changes as well as changes in the supermolecular structure of isotactic polypropylene in composite materials. Diffractograms were analysed applying the method proposed by Hindeleh and Johnson [38], while the content of the polymorphic β-phase (k) was calculated according to the formula proposed by Turner Jones et al. [41].

2.5.4. Mechanical Properties

Tensile strength properties of WPC were determined using a Zwick Z020 universal mechanical testing machine (Zwick/Roell, Ulm, Germany) and evaluated according to the PN EN ISO 527–3: 2019–01 standard [42]. The tests were performed with a load cell capacity of 20 kN at a cross-head speed of 5 mm/min. The basic strength parameters were determined: Young's modulus (YM), tensile strength (TS) and elongation at break (EB).

3. Results and Discussion

3.1. Characterisation of Treated Wood

In the first stage of the research process the chemical and biological characteristics were determined in pine wood samples treated with silanes, propolis extract and the propolis-silane formulations.

3.1.1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

The Fourier transform infrared spectroscopy was the main tool for assessing interaction between silanes and constituents of the propolis-silane formulations with wood. The main changes found in FTIR spectra of wood treated with silanes (D) and the propolis-silane formulations (C) compared to untreated wood (A) and wood treated with EEP (B) are showed in Figures 1 and 2.

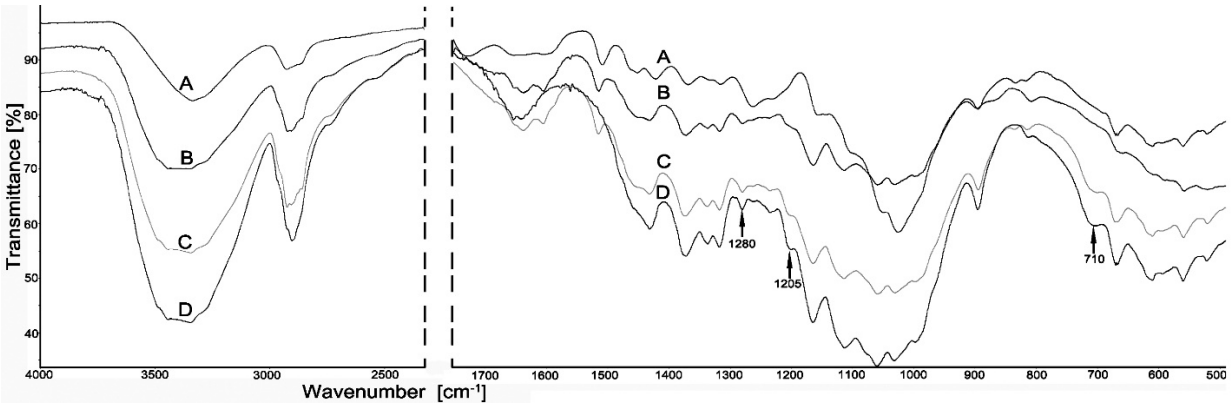


Figure 1. Spectra of wood (A), wood treated with: EEP (B), EEP-TEOS/OTEOS (C) and TEOS/OTEOS (D).

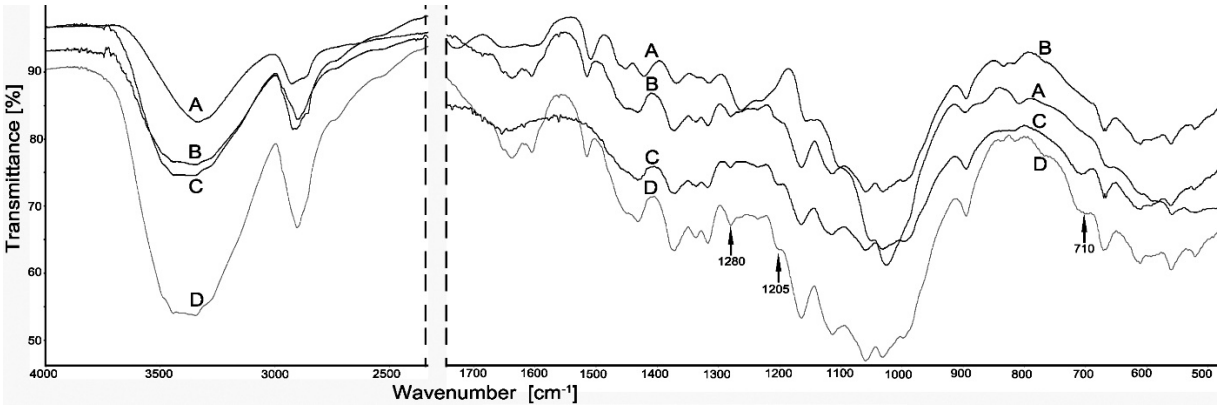


Figure 2. Spectra of wood (A), wood treated with: EEP (B), EEP-TEOS/VTMOS (C) and TEOS/VTMOS (D).

The presented spectra showed changes in the structure of wood after reaction with EEP, silanes and the propolis-silane formulations compared to the untreated material. However, it is worth emphasizing that the changes in FTIR spectra are limited, especially in the case of wood treated with propolis extract and propolis-silane preparations. This is due to the overlapping of the bands of silicon compounds and propolis extract components. Propolis is a very complex substance that contains over 500 different compounds. Many of these compounds react with the components of the wood.

The intramolecular hydrogen bond was observed at around 3400–3300 cm^{-1}. It was also related with the –OH association of cellulose and the aromatic system of lignin. Spectra of silane-treated wood comprised bands at 2950–2850 cm^{-1}, which were assigned to C–H stretching vibrations of $–CH_3$ groups in silanes [43]. In the spectra of wood treated with silanes (D) and propolis-silane formulations (C) there was a band at 710 cm^{-1}, which is typical of bonds between silicon and carbon, where the carbon atom comes from the methoxy group of organosilanes. In the spectra of wood treated with silanes and propolis-silane formulations the band was also observed at 1280 cm^{-1}, connected with the vibrations of the Si–C and Si–O groups [44]. The appearance of this band indicated the presence of organosilanes in wood structure. The results of FTIR analysis were compatible with the mechanism of the reaction between silanes and wood, discussed in studies by Sebe et al. [43], Tjeerdsma and Militz [45], Tingaut et al. [46] and Ratajczak et al. [47]. The band observed at 1205 cm^{-1} was related to residual unhydrolysed $Si–OCH_3$ groups and their small intensity, suggesting that most of the silane molecules in the reaction had been hydrolysed [48]. In addition, apart from those mentioned above in the spectra of wood treated with silanes and the propolis-silane formulations, the band observed at 1730 cm^{-1} turned out to be characteristic of vibrations of the carbonyl group C=O,

originating from wood, and it was present only in the spectrum of untreated wood. The disappearance of this band in the spectra of wood treated with silanes and the propolis-silane formulations confirmed the presence of silicon compounds in wood. Moreover, the band at 1637 cm^{-1} was observed in the spectra of wood impregnated with propolis extract (B) and the propolis-silane formulations (C). This band was responsible for vibrations of C=O, C=C and N–H originating from propolis components (mainly flavonoids), which suggests that components of propolis extract also interact with wood [36].

3.1.2. Atomic Absorption Spectrometry

The concentration of silicon (coming from organosilane compounds) in wood impregnated with silanes and the propolis-silane formulations determined by flame atomic absorption spectrometry is presented in Table 2.

Table 2. Silicon concentration in treated wood.

Modified Wood	Silicon Concentration (mg/kg)
TEOS/VTMOS	183.5 ± 4.6
TEOS/OTEOS	186.0 ± 3.8
EEP-TEOS/VTMOS	234.1 ± 7.0
EEP-TEOS/OTEOS	284.4 ± 2.7

Analysis of Si concentration in wood samples treated with silicon compounds is a useful tool in assessment their presence in wood structure [36,49,50]. The silicon concentrations in treated wood indicated that wood samples impregnated with both silane-propolis formulations contained higher amounts of Si compared to wood treated with silicon compounds without the propolis extract. The highest silicon concentration was detected in wood impregnated with EEP-TEOS/OTEOS. It may be due to the components of the propolis extract that may act as catalysts, causing the formation of reactive silane forms—silanols. Additionally, it is possible to remove low-molecular components of wood with an ethanol solution, which may increase the effectiveness of silane interaction with the wood surface.

3.1.3. X-ray Diffraction (XRD)

The aim of diffraction analyses was to investigate the supermolecular structure of treated wood. Figure 3 presents X-ray patterns of wood and the material impregnated using EEP and propolis-silane formulations.

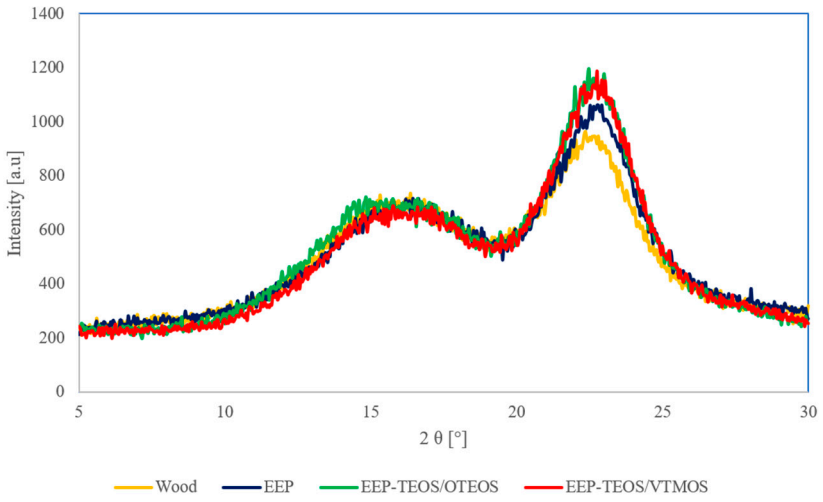


Figure 3. Diffractograms of wood and wood impregnated with EEP, EEP-TEOS/VTMOS and EEP-TEOS/OTEOS.

In Figure 3 the presented diffractometric curves show a variation in the intensity of diffraction maxima, which is caused by the effect of the propolis extract (EEP) and the propolis complex with added silanes on changes in the supermolecular structure of wood. Analyses of the diffraction maxima observed at the diffraction angle 2θ of 15, 17 and 22.7° showed the presence of polymorphic cellulose form I in the lignocellulose material.

Additionally, when comparing the diffactometric curves the degree of crystallinity (X_c) was determined for the analysed lignocelullose fillers, as presented in Table 3.

Table 3. Crystallinity grade for lignocellulosic fillers.

Wood Filler	X_c (%)
Wood	50
EEP	56
TEOS/OTEOS	58
TEOS/VTMOS	58
EEP-TEOS/OTEOS	60
EEP-TEOS/VTMOS	59

In wood not subjected to the impregnation process the degree of crystallinity was 50%. It was stated that wood treated using various systems is responsible for an increase in crystallinity of the lignocellulose material. In the case of wood treatment with propolis extract the degree of crystallinity increased by approx. 10% (to 56%) compared to untreated wood. Such a result may be explained by the fact that ethanol used as a solvent of propolis was responsible for the removal of low molecular weight compounds and amorphous substances such as resin acids, free fatty acids, pinosylvin and pinosylvin monomethyl ether from wood [51].

Treatment of pine wood with propolis solutions also containing silanes, as well as those containing only silanol modifiers caused a slight increase in the degree of crystallinity of wood compared to the application of EEP solution (within the range of 58–60%).

3.1.4. Biological Analysis

The results of mycological tests presented in Table 4 indicate that pine veneer samples treated with silanes (TEOS/VTMOS and TEOS/OTEOS) showed no resistance against tested fungal strains. The surface of these samples after 21 days of the fungal test was covered in over 66% by fungal mycelium. Only, wood impregnated with TEOS/VTMOS exhibited moderate resistance against *T. virens*, while wood treated with TEOS/OTEOS showed low resistance against *T. virens* and *A. niger* (less than 33% of the sample surface was covered by fungal mycelium).

Table 4. The results of mycological test of treated wood veneers.

Fungal Strain	Modified Wood					
	TEOS/VTMOS	TEOS/OTEOS	EEP	EEP-TEOS/VTMOS	EEP-TEOS/OTEOS	CONTROL
A. niger	2	1	0	0	0	2
Ch. globosum	2	2	1	0	0	2
P. funiculosum	2	2	0	0	0	2
P. variotii	2	2	1	0	0	2
T. virens	1	1	0	0	0	2
U. atrum	2	2	0	0	0	2

Wood treated with the propolis extract was characterized by higher mould resistance compared to the unprotected control samples and wood treated with silicon compounds. Wood protected with the propolis extract showed high activity against all tested fungal strains, except for *Ch. globosum* and *P. variotii*, where wood surface partially covered by mycelium was observed (≤33%). In turn, wood veneers impregnated with the propolis-silane formulations (EEP-TEOS/VTMOS and EEP-TEOS/OTEOS) exhibited high activity against all tested moulds.

According to literature data, wood impregnated with alkoxysilanes shows no resistance to moulds, such as *Alternaria alternata*, *Cladosporium herbarum*, *A. niger*, *Penicillium decumbenes* and *Penicillium brevicompactum* [50,52–54]. In turn, Ghosh et al. [55] reported that impregnation with an amino-silicone macro-emulsion resulted in a certain resistance to growth of moulds (including *A. versicolor*, *Ulocladium strum* and *Aureobasidium pullulans*) on wood surfaces, whereas wood treated with the same concentrations of silicone quat micro-emulsion and alkyl-modified silicone macro-emulsion exhibited comparatively lower resistance. Reinprecht and Grznárik [53] also stated that wood treated with organosilanes without the $-NH_2$ group (methyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane and propyltrimethoxysilane) was more accessible for mould attacks (*A. niger* and *P. brevicompactum*) than wood impregnated with 3-aminopropyltrimethoxysilane. Therefore, silicon compounds are used in wood protection as components of impregnating preparations limiting leaching of active substances, such as boron compounds or propolis and caffeine from the wood structure [20,36,37]. In turn, literature data showed that propolis extracts exhibited activity against various strains of moulds, including *A. niger*, *A. fumigatus*, *P. notatum*, *P. italicum*, *P. variotti*, *Ch. globosum* and *Schizophyllum commune* [56–58]. The extract of Polish propolis was effective against e.g., *A. niger*, *A. versicolor*, *P. pinophilum* and *T.virens* [59,60]. The results of mould resistance of treated wood veneers confirmed that silicon compounds were not effective against tested fungi. The protective effect against moulds was observed in the case of veneers impregnated with the propolis extract and the propolis-silane formulations. The propolis-silane formulations showed higher activity against tested fungi compared to that of the propolis extract. It may be associated with the synergistic action of propolis providing the antifungal activity and silicon compounds reducing the hydrophilicity of treated wood veneers.

3.2. Characteristics of Composite Materials

The observed chemical and biological characteristics of wood treated with propolis extract, silanes and the propolis-silane formulations indicated that wood impregnated with propolis extract and the propolis-silane formulations exhibited promising properties when applied as fillers to wood composites. Therefore, the next stage of the research consisted in the characterization of composites with wood treated using propolis extract and two propolis-silane formulations, namely EEP-TEOS/VTMOS and EEP-TEOS/OTEOS.

3.2.1. Differential Scanning Calorimetry of WPC

Composites and the unfilled PP were analysed by differential scanning calorimetry (DSC) to investigate phase changes taking place in polypropylene in the presence of untreated and treated lignocellulose fillers. The obtained thermograms are presented in Figure 4.

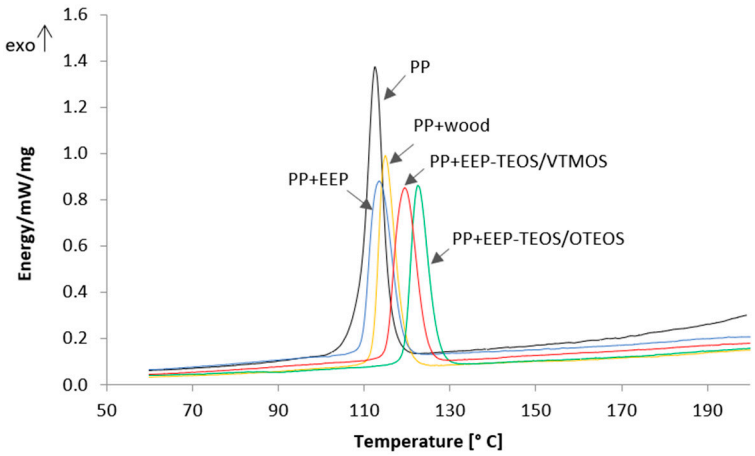


Figure 4. DSC exotherms of WPC.

It may be observed that the presence of fillers has a considerable effect on the course of polypropylene crystallisation. The curves obtained for the composite systems are shifted towards higher temperature values compared to the unfilled PP. The greatest difference was recorded for composites with wood treated with the propolis-silane formulations, while no significant differences were found for the sample with propolis (PP + EEP). Based on the graphs kinetic parameters of the crystallisation process were determined (Table 5).

Table 5. Parameters of crystallization of PP and their composites.

Composites	Crystallization Temperature T_c (°C)	Half-Time of Crystallization $t_{0.5}$ (min)
PP	113.0	2.7
PP + wood	115.0	1.85
PP + EEP	113.5	2.35
PP + EEP-TEOS/OTEOS	122.5	1.5
PP + EEP-TEOS/VTMOS	119.5	1.7

Based on the conducted analyses it was observed that the introduction of an untreated wood filler, as well as that treated with propolis-silane formulations causes an increase in crystallisation temperature compared to the unfilled polymer matrix. In the case of untreated wood temperature T_c increased by 2 °C compared to that of polypropylene. The greatest increase in crystallisation temperature was observed for the systems comprising wood impregnated with the propolis-silane formulations (119.5–122.5 °C). It needs to be stressed here that the formulation containing tetraethyl orthosilicate (TEOS), octyltriethoxysilane (OTEOS) and the propolis extract is the most effective modifier in terms of the increase in nucleation activity.

It is generally known that wood is a material used in the process of heterogenic nucleation of polypropylene [61,62]. Also an increase in crystallisation temperature in composites composed of silane-treated wood has been reported in many literature sources. Gironès et al. [3] observed an increase in T_c by almost 10 °C in relation to the polymer matrix for all the systems, irrespective of the applied silane compound, which was related with nucleation properties of these compounds. A considerable change in crystallisation temperature from 113 °C to 126 °C compared to unfilled polypropylene was also recorded by Ichazo et al. [23]. They stressed in their study that such a behaviour is highly advantageous, since it indicates that the application of silanes in the process of WPC manufacture makes it possible to markedly reduce the energy consumption and time of their processing.

The next step in the analysis of DSC results recorded for the produced materials consisted in the determination of the degree of phase conversion (Figure 5) and half-time of crystallization (Table 5).

It may be observed that the degree of conversion for composite systems containing wood treated using silanol systems with propolis at a given time is markedly greater than that for the unfilled matrix or the system with the propolis extract not containing silanes. The obtained dependencies indicate a high nucleation ability of EEP/silane modifiers in the process of polypropylene crystallisation.

Table 5 presents values of half-time of crystallization determined based on the conversion curves for tested samples. Treatment of the lignocellulose filler was observed to influence recorded results. All the analysed systems were characterised by a lower half-time of crystallization compared to unfilled PP. The greatest reduction of $t_{0.5}$ was reported for composites with the TEOS/OTES silane complex. However, the application of wood treatment using only the propolis extract (PP + EEP) was connected with a considerable decrease in nucleation activity. Composites with wood treated using propolis extract were characterised by high values of half-time of crystallization (2.35 min), slightly lower than values of the unfilled polymer matrix (2.7 min).

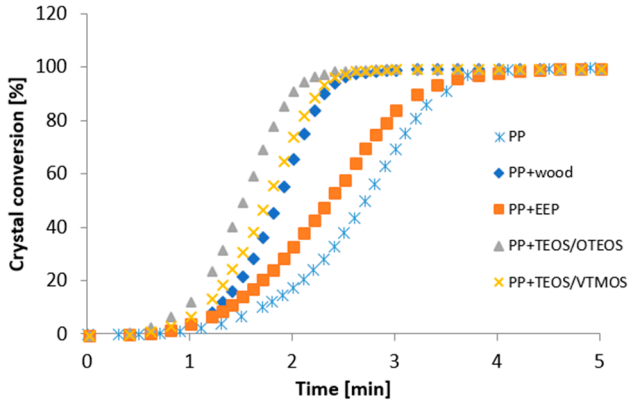


Figure 5. Crystal conversion of PP and WPC.

Recorded DSC results showed that the treatment of lignocellulose fillers considerably influences their nucleation properties and causes changes in the course of phase processes. In order to provide greater insight into these problems polarised light microscopy was used in the next stage of the study.

3.2.2. Polarized Light Microscopy of WPC (PLM)

Figure 6 presents PLM images recorded during the isothermal crystallisation of polypropylene in the presence of wood fillers.

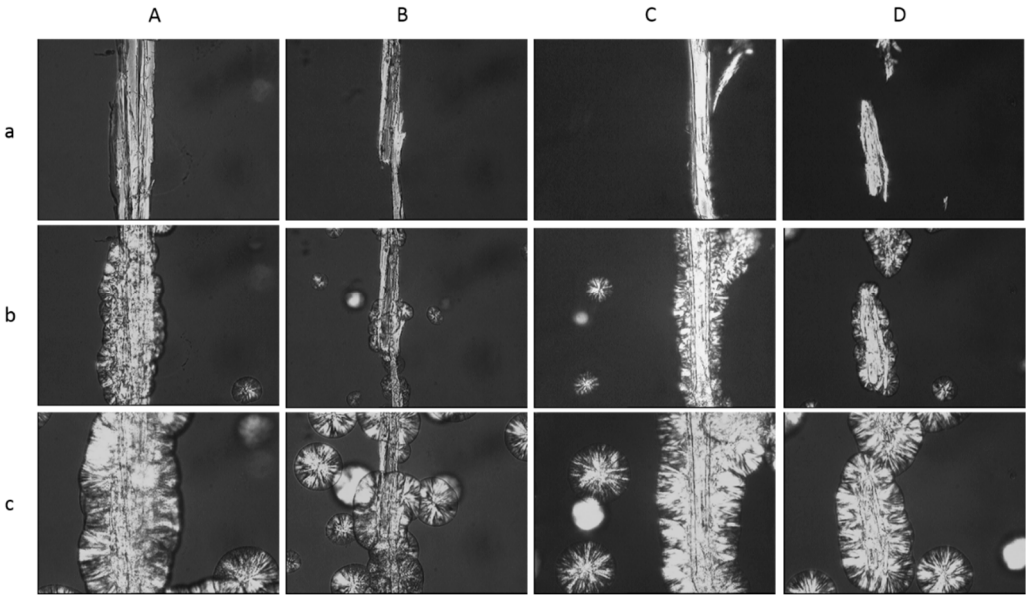


Figure 6. PLM images registered at 136 °C for (**A**) PP + wood, (**B**) PP + EEP, (**C**) PP + EEP-TEOS/OTEOS, (**D**) PP + EEP-TEOS/VTMOS after (**a**) 0 min, (**b**) 3 min, (**c**) 6 min.

Analyses of the recorded images showed that treatment of lignocellulose fillers is an extremely important factor influencing the course of the PP crystallisation process. It may be observed that a transcrystalline layer (TCL) is formed in all the samples; however, its rate varies greatly. The modifier most effectively increasing the nucleation ability was the complex of propolis extract with tetraethyl orthosilicate (TEOS) and octyltriethoxysilane (OTEOS), which is confirmed by the recorded greatest nucleation density for this system (Figure 6c). Definitely the lowest efficacy in the modification of transcrystalline structures was found for the composite system with wood treated using the propolis solution (Figure 6b). It needs to be stressed here that the transcrystalline layer is formed on the surface of the filler with high nucleation activity, resulting in the crystallite growth

perpendicular to the filler surface. The observed phenomenon is highly desirable in the production process, since it leads to markedly improved mechanical properties of materials compared to those, in which perpendicular crystallisation does not occur [62]. Obtained images confirm that the selection of an adequate modifying agent is an extremely important criterion when producing a filler with a high nucleation activity of the matrix.

Based on the PLM images the rate of TCL growth was determined in the tested systems (Table 6). For composite materials containing untreated wood it was 5.3 μm/min. A higher value was recorded only for the PP + EPP-TEOS/OTEOS systems (6.2 μm/min). The obtained results confirm earlier observations.

Table 6. TCL growth rate in composite systems.

Composites	Layer Growth Rate of TCL μm/min
PP + wood	5.3
PP + EEP	3.2
PP + EEP-TEOS/OTEOS	6.2
PP + EEP-TEOS/VTMOS	4.3

Silane compounds used to modify lignocellulose fillers cause an increase in their nucleation activity, which is manifested in the much greater TCL growth rate and increased spherulite density. A dependence was observed between the rate of heterogeneous nucleation in the polymer matrix and the filler structure. Conducted analyses showed that wood treatment using the propolis extract resulted in a considerable reduction of nucleation activity, which may be explained by the removal of non-structural and low molecular weight compounds during the modification process, with these compounds being capable of serving the role of active nucleants in the crystallisation process. Also in our previous studies [62] it was observed that the removal of impurities, waxes and fats from the surface of lignocellulose fillers (e.g., in the mercerisation process) results in a reduced activity compared to the unmodified systems. It is of interest that the application of the propolis solution in the modification process, but this time with the silanol system, results in a considerable increase in nucleation activity of the wood surface. Such a situation may be the effect of increased compatibility of wood and the polymer matrix thanks to the generated intermolecular interactions.

3.2.3. X-ray Diffraction Analysis of WPC

X-ray analyses were used to determine polymorphic changes as well as changes in the supermolecular structure of composite materials with lignocellulose fillers before and after modification in relation to the pure polypropylene matrix. Figure 7 presents diffraction curves for composites indicating the presence of two polymorphic forms, α and β, both for the polymer matrix, i.e., isotactic polypropylene, and all the tested composite systems.

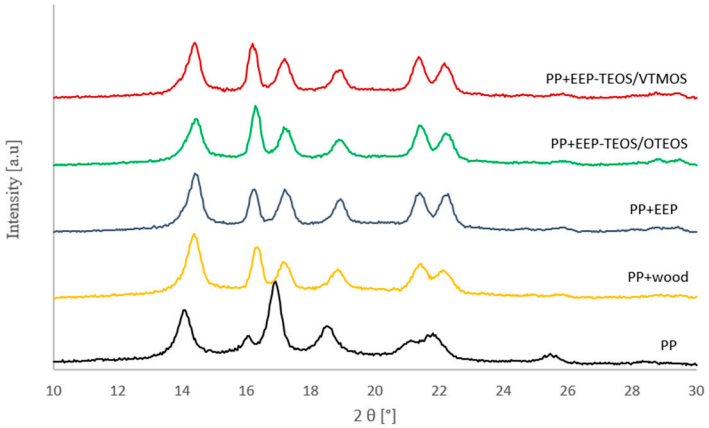


Figure 7. X-ray diffraction pattern of composite materials.

In the presented diffraction maxima the α-PP form may be observed at angles 2θ of 14°, 17°, 18.5°, 21° and 22°, while the value of 2θ at 16.2°, marked in Figure 7, corresponds to β-PP. Based on analyses of diffractograms of the composite materials and the polypropylene matrix contents of β-PP were calculated, as given in Table 7.

Table 7. Contents of the β-PP form in composite materials.

Composites	Content of the β-PP Form (%)
PP	7
PP + wood	28
PP + EEP	23
PP + EEP-TEOS/OTEOS	38
PP + EEP-TEOS/VTMOS	32

The content of the β-PP form in the isotactic polypropylene matrix is 7%. Shear forces in the course of processing may be responsible for such an amount of β-PP in the unfilled semicrystalline polymer. The composite systems are characterised by markedly higher values of this polymorphic form. The highest β-PP contents were recorded for the PP + EEP-TEOS/OTEOS system (38%), while the lowest level of this form was found for these composites, which filler was treated using the propolis extract. Analyses of composite materials with the untreated lignocellulose filler (PP + wood) showed a slightly higher content of the β-PP form at 28%, compared to the components after filler treatment using propolis extract and the silane complex (PP + EEP-TEOS/VTMOS), in which a 32% content of the β-PP polymorphic form was recorded.

Formation of this polymorphic phase is dependent on the presence of shear forces during processing of semicrystalline polypropylene, in which the addition of a filler causes intensification of stresses between components, which in turn results in the generation of greater values of the above-mentioned shear stresses. Moreover, the formation of β-PP is also influenced by the course of crystallisation in the isotactic polymer matrix. According to literature reports, the process of crystallisation in this semicrystalline polymer is characterised by the polymorphic transition from the metastable β phase to the stable α phase [63–66].

When analyzing the presented results it was observed that the best efficiency of β-PP formation is found in the composite system with wood treated with the propolis extract and tetraethyl orthosilicate (TEOS) and octyltriethoxysilane (OTEOS) system. Moreover, the results are perfectly correlated with the established kinetic parameters provided by DSC and microscopy. Composites, in which the lignocellulose filler was treated with propolis extract together with the tetraethyl orthosilicate and octyltriethoxysilane complex, exhibited the highest nucleation activity and the greatest rate of crystallisation. This is confirmed by the highest values of crystallisation temperatures, the shortest half-time of crystallization and the greatest formation rate of transcrystalline structures. In the case of composite materials, in which a reduced nucleation ability was observed, resulting also in lower crystallisation temperatures, longer half-time of crystallization and inhibition of TCL formation rate, the formation of lower β-PP levels was confirmed.

3.2.4. Mechanical Properties of WPC

The aim of the conducted mechanical strength tests was to determine the effect of applied novel wood filler modifications on strength characteristics of the produced polymer composites. Table 8 present strength parameter values: strength at break, Young's moduli, elongation at break and impact strength.

Table 8. Mechanical properties of PP and wood/PP composites.

Composites	Tensile Strength (MPa)	Young Modulus (GPa)	Elongation at Break (%)	Impact Strength (kJ/m^2)
PP	30.8 ± 0.09	1.24 ± 0.11	1.24 ± 0.11	56.1 ± 0.55
PP + Wood	32.4 ± 0.32	2.24 ± 0.18	2.24 ± 0.18	22.7 ± 0.37
PP + EEP	31.6 ± 0.35	2.19 ± 0.26	2.19 ± 0.26	24.2 ± 0.42
PP + EEP-TEOS/OTEOS	38.2 ± 0.29	2.46 ± 0.19	2.46 ± 0.19	39.6 ± 0.33
PP + EEP-TEOS/VTMOS	35.9 ± 0.43	2.38 ± 0.23	2.38 ± 0.23	31.9 ± 0.39

Based on mechanical tests it may be observed that introduction of raw wood filler and wood treated with propolis extract to the polymer matrix causes a slight increase in tensile strength (by approx. 5%). Treatment of wood with a simultaneous application of propolis and silanol systems provides a considerable improvement of strength properties. Composites with such fillers are characterised by an over 20% greater strength at break (PP + EPP-TEOS/OTEOS) and an approx. 15% greater strength at break (PP + EPP-TEOS/VTMOS) compared to the unfilled polypropylene matrix. It also needs to be stressed that for these composite materials a considerable increase was found in their moduli of elasticity (by approx. 50%). In the case of composites with raw wood and those treated solely with EPP the values of Young's moduli were slightly lower. Very good strength characteristics of composites treated with bifunctional propolis/silane systems result from increased interphase polymer-filler interactions. Very interesting results were obtained for elongation at break and impact strength. Composites with raw wood and wood treated with propolis extract exhibited very low values of strain and relatively low impact strength. Such results are typical for composites of thermoplastic polymers with lignocellulosic fillers described in literature [67–70], which are characterised by poor adhesion. However, in the case of composites treated by propolis-silane preparations very high values of elongation at break and high impact strength were recorded, which was particularly evident for the PP + EPP-TEOS/OTEOS system. Increased values of elongation at break may be explained by the effect of increased interactions at the interface. However, it needs to be stressed that in the case of literature results reported to date and concerning composites modified solely with silanes such a marked increase in elongation at break has not been observed. This interesting effect recorded in our study may be explained by the potential synergistic effect. The first factor resulting in increased elasticity of composite systems may be connected with the fact that at the application of a bifunctional modifier during modification the small molecular weight compounds are removed from the filler surface by the alcohol propolis extract, which as a consequence promotes the appropriate reaction of silanes with cellulose and generates increased efficiency of wood hydrophobisation. Another factor is related with the supermolecular structure of produced composites. Composites with the filler modified using the bifunctional system (EPP/silanes) are characterised by considerable amounts of the β-PP form, which is particularly evident for the PP + EPP-TEOS/OTEOS system. Literature sources [6,71,72] reported that this polymorphic form of polypropylene exhibits greater elasticity and increased impact strength compared to the α-PP form. Summing up, treatment of wood using the novel modification system generates the β-PP polymorphic form, which considerably influences values of strain and impact strength of the produced composite materials.

4. Conclusions

This paper presents the effect of pine wood treated using novel propolis-silane formulations on properties of the resulting wood/polypropylene composites. In the first stage of the study the chemical and biological characteristics of wood treated with silanes (TEOS/OTEOS and TEOS/VTMOS), the propolis extract and the propolis-silane formulations (EEP-TEOS/OTEOS and EEP-TEOS/VTMOS) were determined. The chemicalanalyses confirmed presence of silanes and constituents of propolis in wood structure. The bands of Si–C and Si–O originating from silicon compounds and the bands associated to propolis components were observed in the spectra of treated wood. Treatment of wood using the

propolis extract and propolis-silane formulations caused changes in the structure of wood, including e.g., an increased degree of crystallinity. Moreover, veneer samples impregnated with the propolis extract and the propolis-silane formulations exhibited resistance against moulds, such as *A. niger* and *T. virens* compared to untreated samples or those treated with silanes without the propolis extract.

In the second stage of the study changes in the supermolecular structure as well as thermal and mechanical properties of the composites containing polypropylene and wood treated with the propolis extract and the propolis-silane formulations were determined. Differential scanning calorimetry (DSC) showed that the presence of fillers had a considerable effect on the course of polypropylene crystallisation. The introduction of a wood filler treated with propolis-silane formulations caused an increase in crystallisation temperature and the degree of conversion, which indicates a high nucleation ability of applied modifiers, particularly EEP-TEOS/OTEOS. A high nucleation activity of the filler treated with EEP-TEOS/OTEOS was also confirmed by the results provided by polarised light microscopy (PLM), which showed that the polypropylene composite with wood treated using this preparation exhibited the highest efficacy in the modification of transcrystalline structures, which was manifested in markedly higher values of TCL growth rate compared to the other composite systems. The composite system with the EEP-TEOS/OTEOS treated wood also exhibited the best efficacy of β-PP formation, as well as very good strength properties compared to the other systems.

Summing up, wood modification using propolis extract and propolis-silane formulations affected the structure, thermal and mechanical properties of wood/polypropylene composites. Obtained fillers with the bifunctional action (antifungal activity and compatibility action) may be added to the polymer matrix in order to prepare green and bio-friendly composites for various applications.

Author Contributions: Conceptualization, M.O., I.R. and S.B.; methodology, M.O., M.W. and D.Z.; investigation, M.O. and D.Z.; writing—Original draft preparation, M.O. and M.W.; writing—Review and editing, S.B., D.Z., G.C. and I.R.; supervision, S.B. and I.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was partially funded by the Polish Ministry of Science and Higher Education. The article was co-financed within the Ministry of Science and Higher Education programme "Regional Initiative Excellence" 2019–2022, project No. 005/RID/2018/19.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data is contained within the article.

Acknowledgments: The authors are grateful to Aleksandra Chowaniec for preparation of PLM images.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Pickering, K.L.; Efendy, M.G.A.; Le, T.M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2016**, *83*, 98–112. [CrossRef]
2. Cichosz, S.; Masek, A.; Wolski, K.; Zaborski, M. Universal approach of cellulose fibres chemical modification result analysis via commonly used techniques. *Polym. Bull.* **2019**, *76*, 2147–2162. [CrossRef]
3. Gironès, J.; Méndez, J.A.; Boufi, S.; Vilaseca, F.; Mutjé, P. Effect of silane coupling agents on the properties of pine fibers/polypropylene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 3706–3717. [CrossRef]
4. Sobczak, L.; Brüggemann, O.; Putz, R.F. Polyolefin composites with natural fibers and wood-modification of the fiber/filler-matrix interaction. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 1–17. [CrossRef]
5. Borysiak, S. Fundamental studies on lignocellulose/polypropylene composites: Effects of wood treatment on the transcrystalline morphology and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 1309–1322. [CrossRef]
6. Borysiak, S.; Grząbka-Zasadzińska, A.; Odalanowska, M.; Skrzypczak, A.; Ratajczak, I. The effect of chemical modification of wood in ionic liquids on the supermolecular structure and mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Cellulose* **2018**, *25*, 4639–4652. [CrossRef]

7. Blanchard, R.; Ogunsona, E.O.; Hojabr, S.; Berry, R.; Mekonnen, T.H. Synergistic cross-linking and reinforcing enhancement of rubber latex with cellulose nanocrystals for glove applications. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 887–898. [CrossRef]
8. Farsi, M. Wood-plastic composites: Influence of wood flour chemical modification on the mechanical performance. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2010**, *29*, 3587–3592. [CrossRef]
9. Gwon, J.G.; Lee, S.Y.; Doh, G.H.; Kim, J.H. Characterization of chemically modified wood fibers using FTIR spectroscopy for biocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 3212–3219. [CrossRef]
10. Bengtsson, M.; Oksman, K. The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2006**, *37*, 752–765. [CrossRef]
11. Xie, Y.; Hill, C.A.S.; Xiao, Z.; Militz, H.; Mai, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2010**, *41*, 806–819. [CrossRef]
12. Alonso, E.; Pothan, L.A.; Ferreira, A.; Cordeiro, N. Surface modification of banana fibers using organosilanes: An IGC insight. *Cellulose* **2019**, *26*, 3643–3654. [CrossRef]
13. Chen, Y.; Guo, X.; Peng, Y.; Cao, J. Water absorption and mold susceptibility of wood flour/polypropylene composites modified with silane-wax emulsions. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, 141–148. [CrossRef]
14. Ghorbani, M.; Aghmashadi, Z.A.; Amininasab, S.M.; Abedini, R. Effect of different coupling agents on chemical structure and physical properties of vinyl acetate/wood polymer composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 1–6. [CrossRef]
15. Ghorbani, M.; Poorzahed, N.; Amininasab, S.M. Morphological, physical, and mechanical properties of silanized wood-polymer composite. *J. Compos. Mater.* **2020**, *54*, 1403–1412. [CrossRef]
16. Fang, L.; Chang, L.; Guo, W.J.; Chen, Y.; Wang, Z. Influence of silane surface modification of veneer on interfacial adhesion of wood-plastic plywood. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *288*, 682–689. [CrossRef]
17. Liu, Y.; Guo, L.; Wang, W.; Sun, Y.; Wang, H. Modifying wood veneer with silane coupling agent for decorating wood fiber/high-density polyethylene composite. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *224*, 691–699. [CrossRef]
18. Panov, D.; Terziev, N. Study on some alkoxysilanes used for hydrophobation and protection of wood against decay. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2009**, *63*, 456–461. [CrossRef]
19. Hill, C.A.S.; Farahani, M.R.M.; Hale, M.D.C. The use of organo alkoxysilane coupling agents for wood preservation. *Holzforschung* **2004**, *58*, 316–325. [CrossRef]
20. Kartal, S.N.; Yoshimura, T.; Imamura, Y. Modification of wood with Si compounds to limit boron leaching from treated wood and to increase termite and decay resistance. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2009**, *63*, 187–190. [CrossRef]
21. Szubert, K.; Dutkiewicz, A.; Dutkiewicz, M.; Maciejewski, H. Wood protective coatings based on fluorocarbosilane. *Cellulose* **2019**, *26*, 9853–9861. [CrossRef]
22. Kim, T.W.; Lee, S.Y.; Chun, S.J.; Doh, G.H.; Paik, K.H. Effect of silane coupling on the fundamental properties of wood flour reinforced polypropylene composites. *J. Compos. Mater.* **2011**, *45*, 1595–1605. [CrossRef]
23. Ichazo, M.N.; Albano, C.; González, J.; Perera, R.; Candal, M.V. Polypropylene/wood flour composites: Treatments and properties. *Compos. Struct.* **2001**, *54*, 207–214. [CrossRef]
24. Nachtigall, S.M.B.; Cerveira, G.S.; Rosa, S.M.L. New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites. *Polym. Test.* **2007**, *26*, 619–628. [CrossRef]
25. Zhang, Z.; Yang, T.; Mi, N.; Wang, Y.; Li, G.; Wang, L.; Xie, Y. Antifungal activity of monoterpenes against wood white-rot fungi. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2016**, *106*, 157–160. [CrossRef]
26. Xie, Y.; Wang, Z.; Huang, Q.; Zhang, D. Antifungal activity of several essential oils and major components against wood-rot fungi. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *108*, 278–285. [CrossRef]
27. Salem, M.Z.M.; Zidan, Y.E.; Mansour, M.M.A.; El Hadidi, N.M.N.; Abo Elgat, W.A.A. Antifungal activities of two essential oils used in the treatment of three commercial woods deteriorated by five common mold fungi. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2016**, *106*, 88–96. [CrossRef]
28. Larnøy, E.; Dantz, S.; Eikenes, M.; Militz, H. Screening of properties of modified chitosan-treated wood. *Wood Mater. Sci. Eng.* **2006**, *1*, 59–68. [CrossRef]
29. Letullier, C.; Manduchet, A.; Dlalah, N.; Hugou, M.; Georgé, S.; Sforcin, J.M.; Cardinault, N. Comparison of the antibacterial efficiency of propolis samples from different botanical and geographic origins with and without standardization. *J. Apic. Res.* **2020**, *59*, 19–24. [CrossRef]
30. Popova, M.; Giannopoulou, E.; Skalicka-Woźniak, K.; Graikou, K.; Widelski, J.; Bankova, V.; Kalofonos, H.; Sivolapenko, G.; Gaweł-Bęben, K.; Antosiewicz, B.; et al. Characterization and biological evaluation of propolis from Poland. *Molecules* **2017**, *22*, 1159. [CrossRef]
31. Kwon, M.J.; Shin, H.M.; Perumalsamy, H.; Wang, X.; Ahn, Y.J. Antiviral effects and possible mechanisms of action of constituents from Brazilian propolis and related compounds. *J. Apic. Res.* **2019**, *0*, 1–13. [CrossRef]
32. Akcay, C.; Birinci, E.; Birinci, C.; Kolayli, S. Durability of wood treated with propolis. *BioResources* **2020**, *15*, 1547–1562.
33. Woźniak, M.; Kwaśniewska-Sip, P.; Waśkiewicz, A.; Cofta, G.; Ratajczak, I. The possibility of propolis extract application in wood protection. *Forests* **2020**, *11*, 465. [CrossRef]
34. Silva-Castro, I.; Casados-Sanz, M.; Alonso-Cortés, A.L.; Martín-Ramos, P.; Martín-Gil, J.; Acuña-Rello, L. Chitosan-based coatings to prevent the decay of *Populus* spp. Wood caused by *Trametes Versicolor*. *Coatings* **2018**, *8*, 415. [CrossRef]

35. Casado-Sanz, M.M.; Silva-Castro, I.; Ponce-Herrero, L.; Martín-Ramos, P.; Martín-Gil, J.; Acuña-Rello, L. White-rot fungi control on *Populus* spp. wood by pressure treatments with silver nanoparticles, chitosan oligomers and propolis. *Forests* **2019**, *10*, 885. [CrossRef]
36. Woźniak, M.; Kwaśniewska-Sip, P.; Krueger, M.; Roszyk, E.; Ratajczak, I. Chemical, biological and mechanical characterization of wood treated with propolis extract and silicon compounds. *Forests* **2020**, *11*, 907. [CrossRef]
37. Ratajczak, I.; Woźniak, M.; Kwaśniewska-Sip, P.; Szentner, K.; Cofta, G.; Mazela, B. Chemical characterization of wood treated with a formulation based on propolis, caffeine and organosilanes. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2018**, *76*, 775–781. [CrossRef]
38. Hindeleh, A.M.; Johnson, D.J. The resolution of multipeak data in fibre science. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1971**, *4*, 259. [CrossRef]
39. Rabiej, S. A comparison of two X-ray diffraction procedures for crystallinity determination. *Eur. Polym. J.* **1991**, *27*, 947–954. [CrossRef]
40. Polish Committee for Standarization. *PN EN ISO 846:2019 Plastics Evaluation of the Action of Microorganisms*; Polish Committee for Standarization: Warsaw, Poland, 2019.
41. Turner Jones, A.; Aizlewood, M.; Beckett, D.R. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Macromol. Chem. Phys.* **1964**, *75*, 134–158. [CrossRef]
42. Polish Committee for Standarization. *PN-EN ISO 527-3:2019-01. Plastics Determination of Tensile Properties Part 3: Test Conditions for Films and Plates*; Polish Committee for Standarization: Warsaw, Poland, 2019.
43. Sèbe, G.; Tingaut, P.; Safou-Tchiama, R.; Pétraud, M.; Grelier, S.; De Jéso, B. Chemical reaction of maritime pine sapwood (*Pinus pinaster* Soland) with alkoxysilane molecules: A study of chemical pathways. *Holzforschung* **2004**, *58*, 511–518. [CrossRef]
44. Tshabalala, M.A.; Kingshott, P.; VanLandingham, M.R.; Plackett, D. Surface chemistry and moisture sorption properties of wood coated with multifunctional alkoxysilanes by sol-gel process. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 2828–2841. [CrossRef]
45. Tjeerdsma, B.F.; Militz, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz als Roh und Werkst.* **2005**, *63*, 102–111. [CrossRef]
46. Tingaut, P.; Weigenand, O.; Mai, C.; Militz, H.; Sèbe, G. Chemical reaction of alkoxysilane molecules in wood modified with silanol groups. *Holzforschung* **2006**, *60*, 271–277. [CrossRef]
47. Ratajczak, I.; Woźniak, M.; Szentner, K.; Babicka, M.; Jenczyk, J.; Mazela, B. Aminosilane binding to wood substance through an alkyd resin. *J. Wood Chem. Technol.* **2020**, *40*, 73–79. [CrossRef]
48. Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgacem, M.N.; Duarte, A.P.; Ben Salah, A.; Gandini, A. Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: Development of surface properties. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2004**, *24*, 43–54. [CrossRef]
49. Guzzon, R.; Widmann, G.; Bertoldi, D.; Nardin, T.; Callone, E.; Nicolini, G.; Larcher, R. Silicification of wood adopted for barrel production using pure silicon alkoxides in gas phase to avoid microbial colonisation. *Food Microbiol.* **2015**, *45*, 135–146. [CrossRef]
50. Oldertrøen, K.; H-Kittikun, A.; Aam, B.B.; Larnøy, E. Resistance of rubberwood (*Hevea brasiliensis*) treated with chitosan or silane against surface molds. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2017**, *75*, 101–112. [CrossRef]
51. Ekeberg, D.; Flæte, P.O.; Eikenes, M.; Fongen, M.; Naess-Andresen, C.F. Qualitative and quantitative determination of extractives in heartwood of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) by gas chromatography. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1109*, 267–272. [CrossRef]
52. Mai, C.; Militz, H. Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds A review. *Wood Sci. Technol.* **2004**, *37*, 453–461. [CrossRef]
53. Reinprecht, L.; Grznárik, T. Biological durability of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood modified with selected organo-silanes. *Wood Res.* **2015**, *60*, 687–696.
54. Reinprecht, L.; Vacek, V.; Grznárik, T. Enhanced fungal resistance of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood by treatment with methyltrimethoxysilane and benzalkoniumchloride. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2017**, *75*, 817–824. [CrossRef]
55. Ghosh, S.C.; Militz, H.; Mai, C. The efficacy of commercial silicones against blue strain and mould fungi in wood. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2009**, *67*, 159–167. [CrossRef]
56. Quiroga, E.N.; Sampietro, D.A.; Soberón, J.R.; Sgariglia, M.A.; Vattuone, M.A. Propolis from the northwest of Argentina as a source of antifungal principles. *J. Appl. Microbiol.* **2006**, *101*, 103–110. [CrossRef] [PubMed]
57. Boisard, S.; Le Ray, A.M.; Landreau, A.; Kempf, M.; Cassisa, V.; Flurin, C.; Richomme, P. Antifungal and antibacterial metabolites from a French poplar type propolis. *Evid. Based Complement. Altern. Med.* **2015**, *2015*. [CrossRef]
58. Yang, S.Z.; Peng, L.T.; Su, X.J.; Chen, F.; Cheng, Y.J.; Fan, G.; Pan, S.Y. Bioassay-guided isolation and identification of antifungal components from propolis against *Penicillium Italicum*. *Food Chem.* **2011**, *127*, 210–215. [CrossRef]
59. Garedew, A.; Schmolz, E.; Lamprecht, I. Microbiological and calorimetric investigations on the antimicrobial actions of different propolis extracts: An *in vitro* approach. *Thermochim. Acta* **2004**, *422*, 115–124. [CrossRef]
60. Woźniak, M.; Mrówczyńska, L.; Kwaśniewska-Sip, P.; Waśkiewicz, A.; Nowak, P.; Ratajczak, I. Effect of the solvent on propolis phenolic profile and its antifungal, antioxidant, and in vitro cytoprotective activity in human erythrocytes under oxidative stress. *Molecules* **2020**, *25*, 4266. [CrossRef]
61. Zafeiropoulos, N.E.; Baillie, C.A.; Matthews, F.L. Study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2001**, *32*, 525–543. [CrossRef]
62. Borysiak, S. Influence of cellulose polymorphs on the polypropylene crystallization. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *113*, 281–289. [CrossRef]
63. Varga, J. Melting memory effect of the B-modification of polypropylene. *J. Therm. Anal.* **1986**, *31*, 165–172. [CrossRef]

64. Cho, K.; Saheb, D.N.; Yang, H.; Kang, B.I.; Kim, J.; Lee, S.S. Memory effect of locally ordered α-phase in the melting and phase transformation behavior of β-isotactic polypropylene. *Polymer (Guildf)* **2003**, *44*, 4053–4059. [CrossRef]
65. Lezak, E.; Bartczak, Z.; Galeski, A. Plastic deformation behavior of β-phase isotactic polypropylene in plane-strain compression at room temperature. *Polymer (Guildf)* **2006**, *47*, 8562–8574. [CrossRef]
66. Menyhárd, A.; Dora, G.; Horváth, Z.; Faludi, G.; Varga, J. Kinetics of competitive crystallization of β- and α- modifications in β-nucleated iPP studied by isothermal stepwise crystallization technique. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *108*, 613–620. [CrossRef]
67. Joseph, P.V.; Mathew, G.; Joseph, K.; Groeninckx, G.; Thomas, S. Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2003**, *34*, 275–290. [CrossRef]
68. Nygård, P.; Tanem, B.S.; Karlsen, T.; Brachet, P.; Leinsvang, B. Extrusion-based wood fibre-PP composites: Wood powder and pelletized wood fibres a comparative study. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 3418–3424. [CrossRef]
69. Leluk, K.; Frąckowiak, S.; Ludwiczak, J.; Rydzkowski, T.; Thakur, V.K. The impact of filler geometry on polylactic acid-based sustainable polymer composites. *Molecules* **2021**, *26*, 149. [CrossRef] [PubMed]
70. Michalska-Pożoga, I.; Rydzkowski, T. The effect extrusion conditions for a screw-disc plasticizing system on the mechanical properties of wood-polymer composites (WPC). *Polimery* **2016**, *3*, 202–210. [CrossRef]
71. Tordjeman, P.; Robert, C.; Marin, G.; Gerard, P. The effect of α, β crystalline structure on the mechanical properties of polypropylene. *Eur. Phys. J.* **2001**, *4*, 459–465. [CrossRef]
72. Varga, J. β-modification of isotactic polypropylene: Preparation, structure, processing, properties, and application. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **2002**, *41*, 1121–1171. [CrossRef]

Publikacja P6

Odalanowska M., Cofta G., Woźniak M., Ratajczak I, Rydzkowski T., Borysiak S.

Bioactive propolis-silane system as antifungal agent in lignocellulosic-polymer composites

Materials, 2022, 15, 3435-1-3435-22

IF (2022): 3,748; MEN: 140

materials

MDPI

Article

Bioactive Propolis-Silane System as Antifungal Agent in Lignocellulosic-Polymer Composites

Majka Odalanowska [1,*], Grzegorz Cofta [2], Magdalena Woźniak [3], Izabela Ratajczak [3], Tomasz Rydzkowski [4] and Sławomir Borysiak [1]

[1] Institute of Chemical Technology and Engineering, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60965 Poznan, Poland; slawomir.borysiak@put.poznan.pl
[2] Department of Wood Chemical Technology, Faculty of Forestry and Wood Technology, Poznan University of Life Sciences, Wojska Polskiego 28, 60637 Poznan, Poland; grzegorz.cofta@up.poznan.pl
[3] Department of Chemistry, Faculty of Forestry and Wood Technology, Poznan University of Life Sciences, Wojska Polskiego 75, 60625 Poznan, Poland; magdalena.wozniak@up.poznan.pl (M.W.); izabela.ratajczak@up.poznan.pl (I.R.)
[4] Department of Mechanical Engineering, Koszalin University of Technology, Raclawicka 15-17, 75620 Koszalin, Poland; tomasz.rydzkowski@tu.koszalin.pl
* Correspondence: majka.odalanowska@doctorate.put.poznan.pl; Tel.: +48-616-653-547

Abstract: Polymer composites with renewable lignocellulosic fillers, despite their many advantages, are susceptible to biodegradation, which is a major limitation in terms of external applications. The work uses an innovative hybrid propolis-silane modifier in order to simultaneously increase the resistance to fungal attack, as well as to ensure good interfacial adhesion of the filler–polymer matrix. Polypropylene composites with 30% pine wood content were obtained by extrusion and pressing. The samples were exposed to the fungi: white-rot fungus *Coriolus versicolor*, brown-rot fungus *Coniophora puteana*, and soft-rot fungus *Chaetomium globosum* for 8 weeks. Additionally, biological tests of samples that had been previously exposed to UV radiation were carried out, which allowed the determination of the influence of both factors on the surface destruction of composite materials. The X-ray diffraction, attenuated total reflectance–Fourier transform infrared spectroscopy, and mycological studies showed a significant effect of the modification of the lignocellulose filler with propolis on increasing the resistance to fungi. Such composites were characterized by no changes in the supermolecular structure and slight changes in the intensity of the bands characteristic of polysaccharides and lignin. In the case of systems containing pine wood that had not been modified with propolis, significant changes in the crystalline structure of polymer composites were noted, indicating the progress of decay processes. Moreover, the modification of the propolis-silane hybrid system wood resulted in the inhibition of photo- and biodegradation of WPC materials, as evidenced only by a slight deterioration in selected strength parameters. The applied innovative modifying system can therefore act as both an effective and ecological UV stabilizer, as well as an antifungal agent.

Keywords: polypropylene composites; wood modification; propolis; structure; mechanical properties

check for updates

Citation: Odalanowska, M.; Cofta, G.; Woźniak, M.; Ratajczak, I.; Rydzkowski, T.; Borysiak, S. Bioactive Propolis-Silane System as Antifungal Agent in Lignocellulosic-Polymer Composites. *Materials* **2022**, *15*, 3435. https://doi.org/10.3390/ma15103435

Academic Editor: Eugen Gheorghiu

Received: 12 April 2022
Accepted: 4 May 2022
Published: 10 May 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

1. Introduction

In recent years, more and more attention has been paid to ecological aspects and environmental protection. These trends have a significant impact on the materials industry, especially plastics. The new directives and regulations require that the products entering the market are made of renewable or recyclable materials as much as possible. Therefore, composites containing fillers of natural origin are very popular [1–3]. These include WPCs (wood polymer composites), which consist of a thermoplastic matrix (most often PP, PE, PVC) and a lignocellulose filler. They have many advantages that make them stand out from other composite materials, especially with synthetic fillers. They are characterized

by good mechanical properties, stiffness, ease of processing, no need for impregnation, and a relatively low price. Moreover, the use of lignocellulosic filler makes this material partially biodegradable [4–8]. WPCs have enormous application potential. Currently, they are used primarily in construction and the automotive industry [9–12]. However, due to the characteristics of the components, there is poor adhesion in WPCs between the filler particles and the polymer chains. Weak interactions have a significant impact on obtaining an even dispersion of the filler in the matrix; moreover, they allow the lignocellulosic fibers to move freely and pull them onto the thermoplastic surface under the influence of stresses [13–17]. The presence of lignocellulosic fibers, especially on the surface of the material, makes WPCs very susceptible to the action of microorganisms including fungi. Many works have demonstrated the negative influence of this destructive factor on the structure and properties of WPCs [7,18–21]. It has been shown that the action of fungi mainly causes the decomposition of the lignocellulosic component, which can be observed indirectly in the weight loss of the sample. Krause et al. (2019) in their work presented the influence of various types of fungi on the structure and properties of WPCs. They showed that the moisture content of the sample plays a key role in the degradation process [22].

Therefore, the modification of lignocellulosic materials used as fillers in WPCs is constantly being developed in order to improve their resistance to microorganisms, mainly fungi. Among the methods used to improve the fungal durability of wood fillers, there is thermal modification or wood impregnation with various protective agents, often synthetic biocides, such as 3-iodo-2-propynyl butylcarbonate, 2-thiazol-4-yl-1H-benzoimidazole, or 4,5-dichloro-2-octyl-isothiazolone [23,24]. However, legal regulations and the degradation of the natural environment lead to bio-friendly methods of wood treatment and modification being preferred. According to literature data, numerous natural substances or individual compounds isolated from them can be applied as potentially protective agents in bio-friendly wood protection, including natural oils, essential oils, plant extracts, chitosan, caffeine, or propolis [25–29]. Propolis is an interesting plant-derived material with broad antifungal activity, applied in wood protection. Wood treated with propolis extracts showed resistance against brown rot (*Coniophora puteana* and *Nelolentinus lepideus*) and white rot fungi (*Trametes versicolor*) [28,30]. In wood protection, propolis extract has also been used as a constituent of mixtures and was mixed with silver nanoparticles, chitosan, caffeine, and silicon compounds [30–33]. The pine wood treated with propolis extract and silicon compounds showed resistance against *C. puteana*, an increase in bending strength, and a decrease in hygroscopicity compared to untreated wood and wood treated with propolis extract without silicon compounds [30,34,35]. Moreover, chemical analysis, including infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, and X-ray fluorescence, indicated that constituents of propolis-silane preparations formed permanent bonds with wood components [30]. The results presented in the literature showed that propolis extract and propolis-silane preparations can be applied in ecological wood protection, and also as modifying agents for wood fillers in WPCs, which, to the best of our knowledge, has not been researched yet [34,35].

Another destructive factor that limits the wider use of WPCs is UV radiation. It initiates the photooxidation of the polyolefins, which reduces the molecular weight of the polymer chains. Photodegradation initially takes place on the surface of the composite; however, with time, the radiation reaches the deeper layers of the WPC. This results in a weakening of the interfacial interactions between the matrix and the filler. This leads to a weakening of the stress transfer capacity of the WPC, and the bending strength and modulus of elasticity are deteriorated [36]. The effect of UV radiation also changes the color of the material. This is a real factor as WPCs are very often used in the production of decorative articles in gardening. Thus, it is one of the basic problems that it tries to eliminate by using various UV protectors. The issue of WPC aging has been addressed in many previous works [37–41]. The change in the properties and color of composites depending on the size of the filler particles is presented in the work of Gunjal et al. It was noticed that the most exposed to the color change are composites containing smaller sizes

of filler particles, while the greatest deterioration of mechanical properties was observed in samples with larger filler particles [42]. The discoloration and decay of some of the properties of WPCs were also noticed by Kuka et al. In order to eliminate the destructive effect of UV, they proposed a thermal modification of the lignocellulosic filler. They noticed a partial improvement in WPC photodegrading resistance [43]. Composites containing lignocellulosic fillers are used primarily outdoors, where they are exposed to both the effects of weather and fungi. Therefore, when designing a WPC, both these destructive factors should be taken into account. However, there are few literature reports in which their synergistic effect would be discussed [39,44].

This work is a continuation of our previous research on the use of propolis to modify wood in terms of increasing resistance to fungi [45]. However, the work so far has included testing the biological resistance of only wood raw material after treatment with propolis extract. It is worth noting that the resistance to fungal growth of polymer composites with lignocellulosic fillers after modification with the propolis-silanes hybrid system has not been tested so far. An additional message of the research topic undertaken was the determination of the impact of prior exposure to UV radiation of the composite materials on the development of fungi on their surface. Such an assumption reflecting the actual conditions of use of composite products is extremely important when designing materials with increased resistance to aging processes. The aim of this study was to analyze the influence of the applied modifications of the lignocellulosic filler with the bioactive propolis-silane system on the structure and properties of the obtained composite materials. An important task was to check the antifungal activity of the modifiers used in wood fillers, as well as to check the influence of UV radiation and fungi on the structural changes and functional properties of the obtained polymer composites.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Scots pine sapwood (*Pinus sylvestris* L.) in the form of sawdust (with grain size below 0.5 mm) was used.

The extract of Polish propolis in 70% ethanol was purchased from PROP-MAD (Poznań, Poland), and silicon compounds (tetraethoxysilane and octyltriethoxysilane) were purchased from Sigma Aldrich (Darmstadt, Germany).

The isotactic polypropylene MOPLEN HP456J produced by Basell Orlen Polyolefins (Plock, Poland) with $MFR_{230^{\circ}C/2.16kg}$, 3.4 g/10 min, was used as the polymeric matrix.

2.2. Wood Treatment

Pine wood sawdust was modified with 15% ethanolic propolis extract (EEP) and a mixture (EEP-silanes) consisting of propolis extract, tetraethoxysilane, octyltriethoxysilane, and 70% ethanol in a volume percent ratio of 15:5:5:75. The wood was treated with EEP and a EEP-silanes formulation in the ratio of 1/25 (*w*/*v*). The reaction was carried out at 20 °C for 2 h with simultaneous stirring. Then, wood was filtered and dried in an air flow at room temperature.

2.3. Preparation of Composite Materials

The sample preparation procedure was carried out in a laboratory room with a temperature of about 23–24 °C and air humidity at the level of 40–45%. The prepared portions of the composite components (wood and polypropylene) were mixed in a drum mixer until optical homogeneity was obtained. The amount of wood sawdust (modified or not) in the polymer matrix was 30 wt.%. The resulting mixture was then transferred in portions to the hopper of a T-32 screw extruder and extruded. Extrusion parameters: temperature of screw zones: 60; 100; 180; 175 °C. Screw rotation speed: 16 rpm. The composite was extruded through an extrusion head with a circular die with a diameter of 10 mm. The resulting bars were cooled in air. After cooling, the extruded bars were ground in a Wanner 17.26 s high-speed mill to obtain a mill with particles with a diameter ranging from 3 to 7 mm. The

shredded composite was then subjected to compression molding, obtaining plates with dimensions of 70 × 70 × 2.5 mm. Compression parameters: temperature, 180 °C; pressure, 500 N/cm^2. The procedure for composites preparation is illustrated in Figure 1.

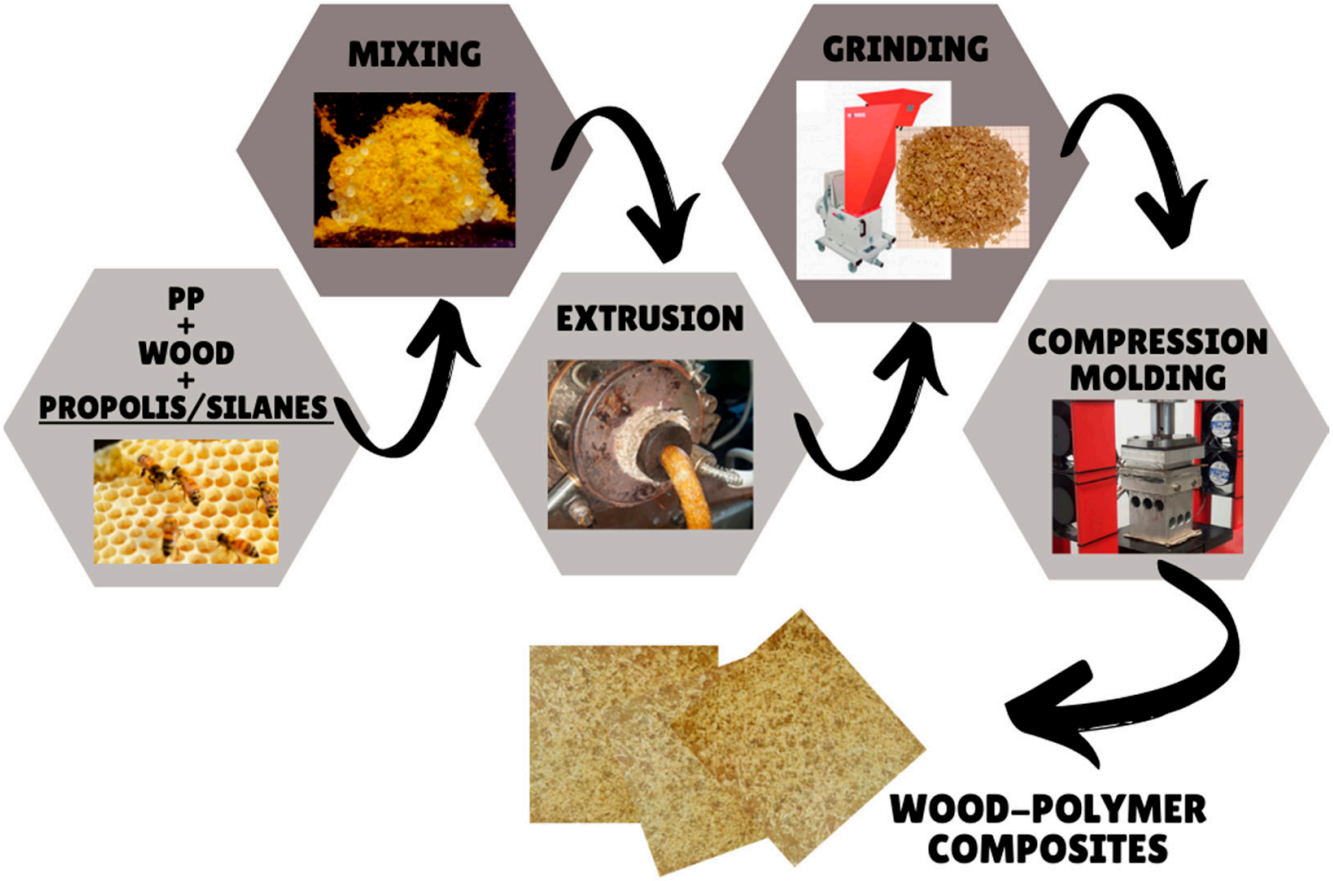


Figure 1. The procedure for the preparation of composites.

2.4. UV Aging Tests of Composites Materials

Aging of the composite samples was simulated in an accelerated aging test chamber LU-8047-TM QUV (Q-LAB) spray according to PN-EN ISO 4892-3. The apparatus is equipped with fluorescent lamps emitting UV radiation and a condensation system for the production of dew. The sample degradation process consisted of successive alternating cycles:

1. The dry cycle lasted 8 h, during which the samples were exposed to radiation of the intensity of 0.76 W/m^2, wavelength of l = 340 nm, and temperature of 60 °C, under the conditions of forced air circulation.
2. The wet cycle lasted 4 h, during which the samples were exposed to steam, at 50 °C, with the fluorescent lamp turned off and under the conditions of forced air circulation.

The radiation dose for the sample irradiated for 24 h was 65.7 kJ/m^2. Samples for subsequent tests were taken after 7 and 30 days.

2.5. Biological Resistance of Composite Materials

The decay resistance of wood plastic composites was performed based on the standard EN 113 with some modifications (sample dimensions and time of exposure to fungi). To investigate the fungal resistance of WPCs, the standard procedure was modified by changing the sample size from 25 by 15 by 50 mm to 4 by 10 by 40 mm. Brown rot fungus (*Coniophora puteana* (Schumacher ex Fries) Karsten (BAM Ebw.15)), white rot fungus (*Coriolus versicolor* (Linnaeus) Quélet (CTB 863 A)), and soft rot fungus (*Chaetomium globosum*

Kunze Fries BAM-12) were used to investigate the bio-resistance of composites. Prior to analyses, the composites were dried at the temperature of 70 °C for 18 h and sterilized by a stream of water steam at a temperature of 70 °C for 6 h. Wood composite samples prepared in this way were placed onto the developed mycelium of the test fungus. Next, they were put into a Petri dish and placed in a room ensuring a temperature of 21 °C ± 1 and 75% ± 5 air relative humidity. The mycological test lasted 8 weeks. After the termination of the test, samples were carefully cleaned and mycelium removed and they were dried at 70 °C until reaching constant weight. Composite weight losses were calculated from the weight differences of samples before and after the test.

2.6. Characterization of Polymer Composites

2.6.1. Attenuated Total Reflectance–Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR–FTIR)

The spectra of composites were recorded by a Nicolet iS5 spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) with Fourier transform and equipped with a deuterated triglycine sulfate (DTGS) detector and attenuated total reflection (ATR) attachment. The spectra were recorded. Five measurements for each samples, by re-sampling at different locations across entire samples, were recorded over the range of 4000–400 cm^{-1}, at a resolution of 4 cm^{-1} and 16 co-added scans. All spectra were given in transmittance units and no ATR baseline correction was applied.

2.6.2. X-ray Powder Diffraction (XRD)

The supermolecular structure of the modified and unmodified composite systems exposed to various destructive factors was analyzed by wide-angle X-ray scattering. Measurements were made at a wavelength of the Cu Kα radiation source of 1.5418 Å at 30 kV and an anodic excitation of 25 mA. The diffractograms of all samples were recorded in the 2θ angle range from 5 to 30° with a step of 0.04°/3 s. The deconvolution of the peaks was performed by the Hindeleh and Johnson method [46,47]. The degree of crystallinity (Xc) of the WPC samples was then determined by comparing the area under the crystalline peaks and the amorphous curve.

2.6.3. Mechanical Tests

The mechanical tests of reference samples and composites after an aging test and after biological tests were carried out in accordance with the PN-EN ISO 527 standard. The endurance tests were performed on the Zwick Z020 universal mechanical testing machine (Zwick/Roell, Ulm, Germany) with a load cell capacity of 20 kN at a crosshead of 5 mm/min. The obtained stress–strain curves were used to determine selected strength parameters such as: Young's modulus (YM), tensile strength (TS), and elongation at break (EB).

3. Results and Discussion

3.1. Weight Loss of Composites Caused by Wood-Decaying Fungi

The antifungal efficacy of WPCs against wood-destroying fungi, expressed as the average mass loss of composite samples, are presented in Figures 1–3. The results showed that composites exhibited the highest resistance against soft rot fungus—*Ch. globosum*, while the durability of WPCs against *C. puteana* and *C. versicolor* was lower and similar for all variants of composites. Moreover, the mycological test indicated that composites containing wood treated with solution consisting of the propolis extract and silanes showed higher resistance against all tested fungi species, compared with composites containing untreated wood or wood treated with propolis extract without silicon compounds.

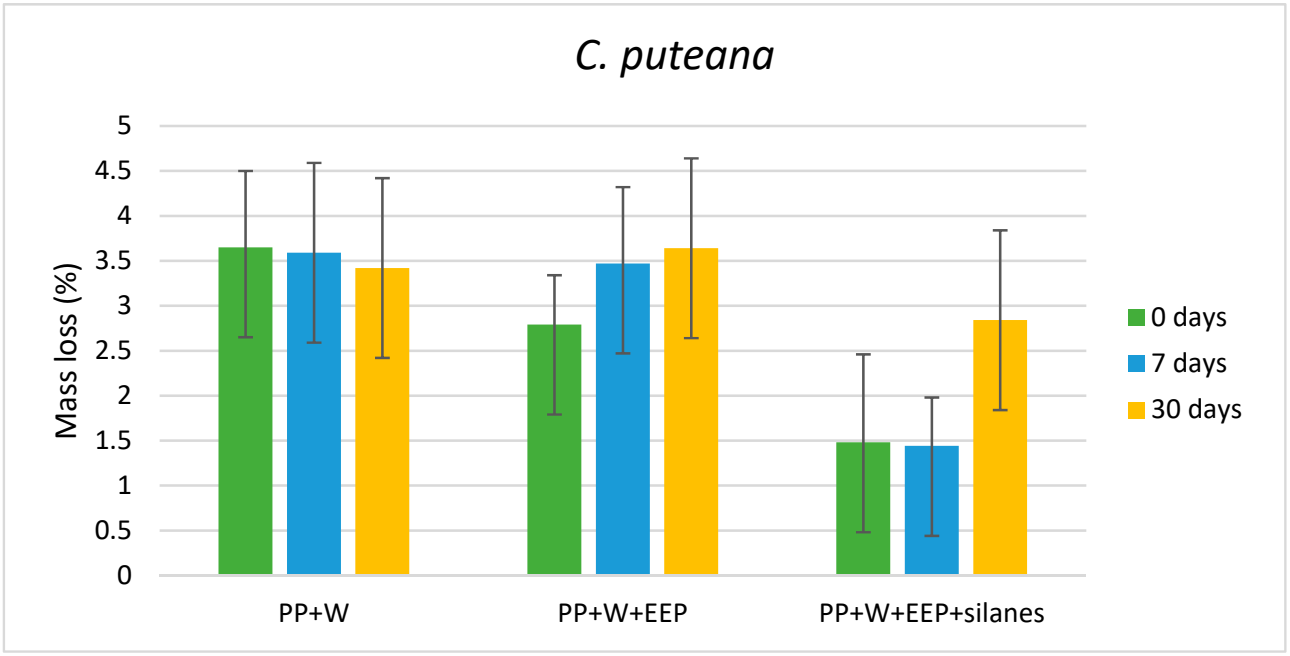


Figure 2. Mass loss of composites after exposure to *C. puteana*.

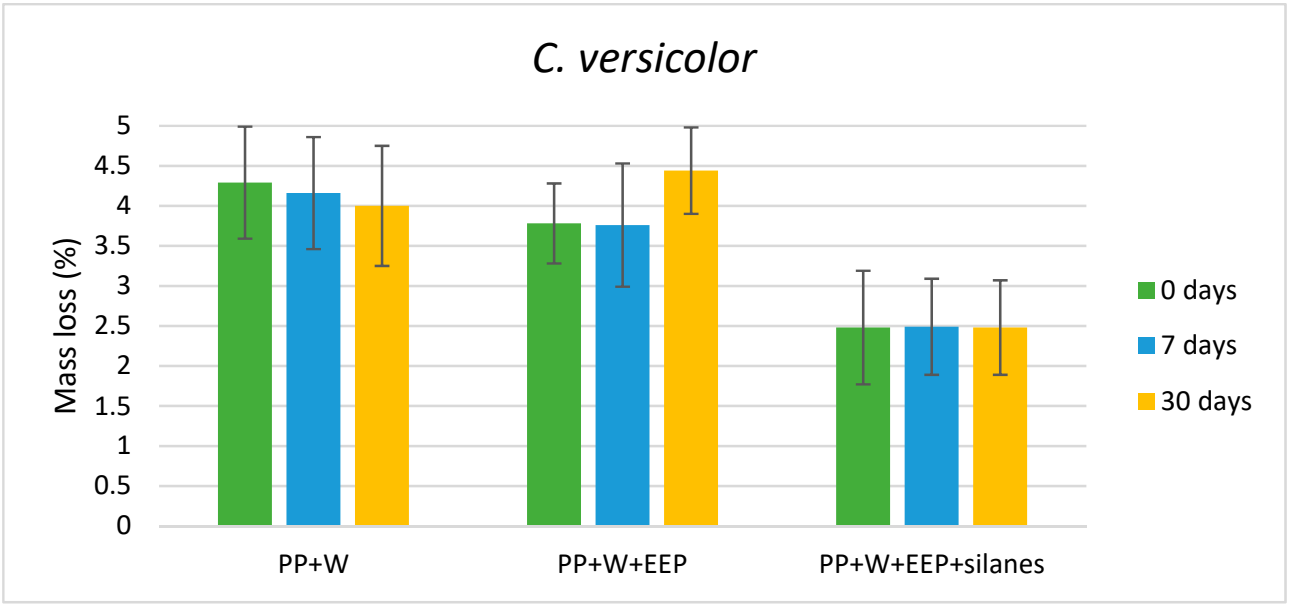


Figure 3. Mass loss of composites after exposure to *C. versicolor*.

The weight loss of the composite with untreated wood and wood treated with propolis extract was about 3.5% for both samples before and after the UV aging test and exposure to *C. puteana*, with the exception of the composite containing wood treated with propolis extract and not exposed to UV radiation, for which the weight loss was 2.8% (Figure 2). In turn, the mass loss of the composite containing wood treated with propolis extract and silanes was similar for samples before the aging test and after 7 days of UV radiation and was about 1.5%, whereas the elongation of UV radiation of samples to 30 days caused lower durability against the destructive action of *C. puteana.*

The composite containing wood treated with EEP and silanes showed lower values of mass loss (below 2.5%) and a higher resistance against *C. versicolor* than composites containing untreated wood and wood treated with propolis extract (weight loss about 4%), as presented in Figure 3. The UV aging test did not influence the WPC mass loss values,

expected of the composite sample containing wood treated with EEP and subjected to 30 days of UV radiation, where the mass loss of samples was lower than for wood before and after 7 days of aging.

In the case of composites' exposure to *Ch. globosum*, samples containing wood treated with propolis extract and EEP with silane compounds exhibited a higher resistance against the tested fungus than composites with untreated wood (Figure 4). Moreover, the UV radiation did not influence the mass loss values of composite samples.

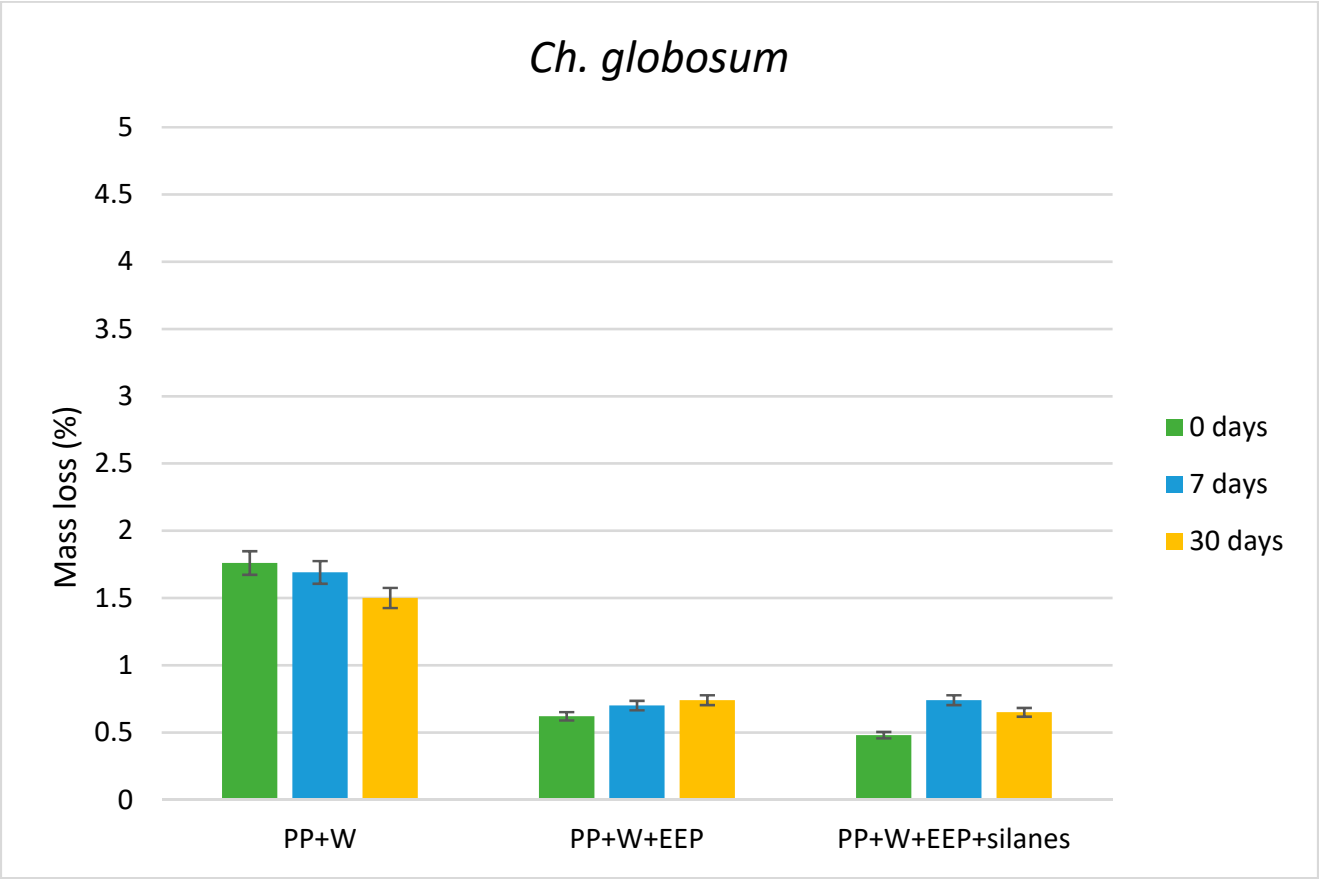


Figure 4. Mass loss of composites after exposure to *Ch. globosum*.

In order to increase the resistance of wood to biotic conditions, various types of preservatives are used, and currently, preparations based on natural substances are becoming more and more popular, e.g., propolis extract [27,28]. The literature data confirmed that wood treated with propolis extract and a mixture of propolis extract and silicon compounds showed resistance to wood-decay fungi, including *C. puteana* [28,30,48]. In addition, wood used as a filler in wood composites are often modified or treated with preservatives to obtain resistance of WPCs against wood destructive microorganisms. WPCs with thermally modified wood fibers exhibited an improved resistance against *C. puteana* compared to WPCs with unmodified fibers [49]. Composites consisting of polypropylene with poplar sawdust treated with nano-clay were characterized by a durability against both white rot (*Physisporinus vitreus*, *Pleurotus ostreatus*, and *C. versicolor*) and brown rot fungi (*C. puteana* and *Antrodia vaillantii*) compared to WPCs with untreated wood [20]. In turn, Müller et al. [50] investigated the resistance of composites consisting of wood modified with acetic anhydride and treated with methylated melamine-form aldehyde resin or aminosilanes mixed with polyvinyl chloride against basidiomycetes (*C. puteana* and *C. versicolor*), and they found that only aminosilanes-treated WPCs showed a slight decrease in mass loss compared to untreated reference samples of WPCs.

An important factor when choosing a wood treatment preparation that is used as fillers for WPCs seems to be its resistance to abiotic factors, including UV radiation. The results presented in Figures 1–3 indicated that WPCs consisting of EEP-treated wood showed lower resistance against *C. puteana* and *C. versicolor*, when the composite samples were exposed to UV radiation for 30 days. In addition, WPCs containing wood treated with EEP and silanes showed an increase in the value of weight loss after UV irradiation for 30 days and exposure to *C. puteana* compared to WPC samples before and after 7 days of UV radiation. However, WPCs containing wood treated with EEP and silanes, also after exposure to UV radiation, showed a high resistance against the tested fungi (Figure 5). The higher resistance of wood treated with the mixture of propolis extract and silicon compounds against UV radiation compared to wood treated with propolis extract without silanes were confirmed in the literature [51].

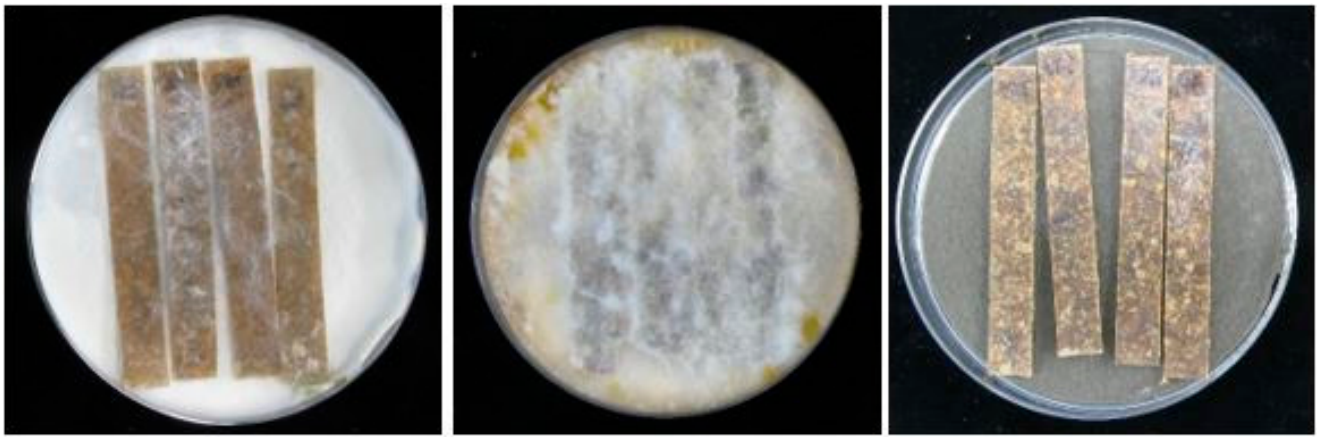


Figure 5. Composite samples (PP+W+EEP+silanes) after UV aging (30 days) and exposure to (**a**) *C. puteana*, (**b**) *C. versicolor*, and (**c**) *Ch. globosum*.

The highest resistance of WPCs was observed in the case when the samples were exposed to *Ch. globosum*, even when the samples were subjected to UV radiation, which is connected with the action mechanism of this fungus. *Ch. globosum* is a representative of the S1-type soft rot [52], which causes slight losses in the mass of wood, especially coniferous wood, compared to other types of brown rot and white rot fungi. However, with relatively small losses of wood mass, a relatively large loss of physical and mechanical parameters of degraded wood is noticeable, but not as significant as is observed for wood infested with brown rot fungi [53]. For this reason, in the conducted experiment, a significant difference in weight loss was observed between *Ch. globosum* and the other test fungi (*C. puteana* and *C. versicolor*).

3.2. Changes in Composite Structure Caused by Decay Fungi

The impact of fungal activity in the wood structure was also determined using infrared spectroscopy measurements. In this section, the spectra (Figure 6) of composites after 30 days of UV radiation and exposure to fungi are discussed. The changes in IR spectra of composites before and after 7 days of UV radiation were similar and are presented in Supplementary Materials. Moreover, no change was observed in the spectra of the polypropylene without the wood filler; therefore, the PP spectra are not shown.

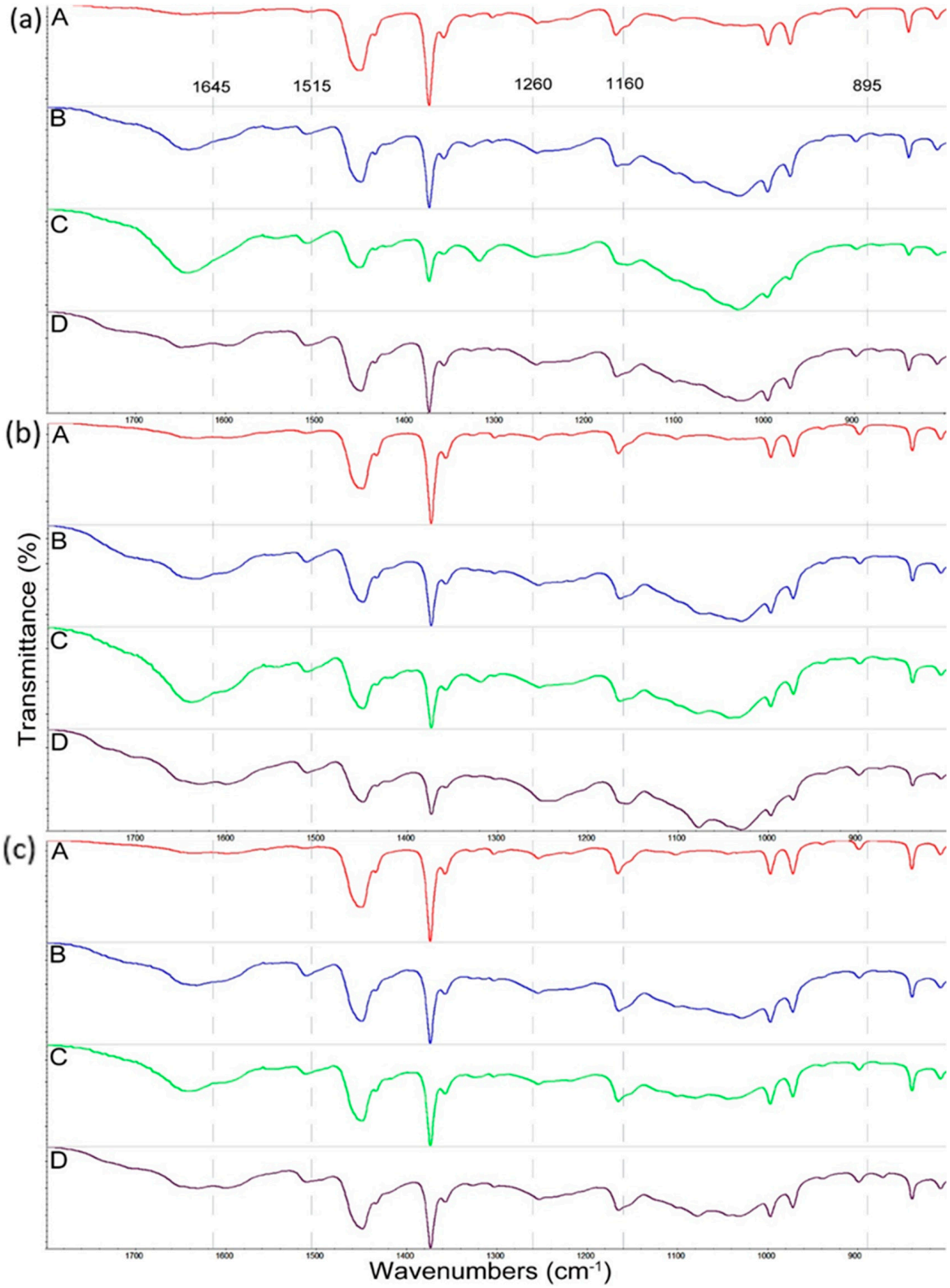


Figure 6. FTIR–ATR spectra of composite samples: (**a**) PP+W (A–), (**b**) PP+W+EEP (A–), and (**c**) PP+W+EEP+silanes (A–), after UV aging (30 days) and exposure to *C. puteana* (B–), *C. versicolor* (C–), and *Ch. globosum* (D–).

The exposure of wood composites to *C. puteana* caused significant changes in the ATR–FTIR spectra of WPC samples, causing changes in the intensities of bands characteristic for polysaccharides and lignin. The bands characteristic for carbohydrates were

observed in the IR spectra at 1375 cm^{-1} (deformation of C-H cellulose and hemicelluloses), 1160 cm^{-1} (C-O-C vibration in cellulose and hemicelluloses), and 895 cm^{-1} (C-O-C stretching at β-1,4-glucoside linkages of cellulose and hemicelluloses) [33,54–57]. In turn, the lignin characteristic bands were presented at 1645 cm^{-1} (conjugated C=O stretching Ph-(C=O)-groups), 1515 cm^{-1} (aromatic skeletal vibration), and 1260 cm^{-1} (guiacyl ring breathing and C=O stretching from lignin) [56,58–60]. In the spectra of composites after exposure to *C. puteana* (Figure 6a–c, spectra B), the intensities of carbohydrate bands (1375 cm^{-1}, 1160 cm^{-1}, and 895 cm^{-1}) were lower compared to intensities of these bands in the spectra of composites before exposure to fungus (Figure 6a, spectra A). In contrast, the intensities of lignin bands (1645 cm^{-1}, 1515 cm^{-1}, and 1260 cm^{-1}) slightly increased in the spectra of composites subjected to the activity of *C. puteana*, compared to spectra of composites before fungus action.

Slight differences in the intensities of lignin bands observed in the spectra of composites can be connected with a small amount of wood filler in the composites, and, therefore, a small amount of lignin content in WPCs, possibilities of overlapping bands of wood components, compounds from propolis extract, and a low impact of destructive action of fungus into the wood structure, which confirmed the low weight loss values (Figure 2).

The spectra of composites after exposure to *C. versicolor* presented in Figure 6a–c (spectra C) showed changes in the intensities of structural wood components in comparison to spectra of undecayed WPCs. The intensity of bands resulting from polysaccharides (1375 cm^{-1}, 1160 cm^{-1}, and 895 cm^{-1}) decreased in comparison to the bands in the spectra of undecayed composites. In turn, the intensity of lignin bands at 1515 cm^{-1} in the spectra of composites after exposure to *C. versicolor* was similar to that in the spectra of composites before fungus action, whereas the intensity of bands at 1645 cm^{-1} increased in the spectra of decayed WPCs. The literature data showed that the increase in the 1645 cm^{-1} bands intensities indicate the presence of mycelium formed by *C. versicolor* in decayed wood samples [61]. The changes in decayed composite samples confirmed the ability of *C. versicolor* to utilize all major chemical components in the cell wood wall, suggesting that *C. versicolor* is a nonselective white-rot fungus, especially in the early step of its action, which agrees with literature data [62–67].

The exposure of WPC samples to the action of *Ch. globosum* caused a decrease in the intensities of bands corresponding to cellulose and hemicelluloses (1375 cm^{-1}, 1160 cm^{-1}, and 895 cm^{-1}), compared to intensities of these bands in the spectra of undecayed samples, as presented in Figure 6a–c (spectra C). The intensities of the lignin band (1515 cm^{-1}) was similar in the spectra of decayed and undecayed composites samples. The ATR-IR results confirmed that *Ch. globosum* had the ability to degrade polysaccharides and lignin, with preference for the former, which agrees with the results presented in the literature [68,69].

The relative intensities of polysaccharides-associated bands at 1375 cm^{-1}, 1160 cm^{-1}, and 895 cm^{-1} against the lignin band at 1515 cm^{-1} were calculated using peak heights and are presented in Table 1. It can be seen that wood decay caused by all the tested fungi (*C. puteana*, *C. versicolor*, and *Ch. globosum*) resulted in a decrease in carbohydrate/lignin ratio, which indicates that the tested fungi are capable of altering the main components of the cell walls (lignin, cellulose, and hemicelluloses), causing simultaneous wood destruction.

Table 1. Relative changes in the ratios of carbohydrate bands with lignin reference band in composite samples decayed by wood rot fungi.

Tested Fungus	Composite Samples	$I_{1375/1515}$	$I_{1160/1515}$	$I_{895/1515}$
WPC before fungus exposition	PP+W	20.706	5.202	2.577
	PP+W+EEP	15.716	5.344	0.687
	PP+W+EEP+silanes	12.091	3.549	1.320
C. puteana	PP+W	14.646	4.192	1.774
	PP+W+EEP	4.369	2.243	0.430
	PP+W+EEP+silanes	9.770	3.005	1.179

Table 1. *Cont.*

Tested Fungus	Composite Samples	$I_{1375/1515}$	$I_{1160/1515}$	$I_{895/1515}$
C. versicolor	PP+W	8.472	2.743	1.090
	PP+W+EEP	3.887	1.813	0.481
	PP+W+EEP+silanes	4.601	2.021	0.549
Ch. globosum	PP+W	7.728	2.997	1.246
	PP+W+EEP	2.213	1.309	0.411
	PP+W+EEP+silanes	4.536	2.101	0.748

3.3. Supermolecular Structure of Polymer Composites after UV Aging and Biological Action

The supermolecular structure of PP wood composites was investigated using wide-angle X-ray diffraction (XRD). The diffraction curves obtained for composite systems without and after 30 days of UV irradiation and fungal exposure are shown in Figures 7 and 8.

All the obtained diffractograms show the maxima derived from the α polymorph of polypropylene. This is indicated by the maxima appearing at the diffraction angles 2θ = 14°, 17°, 18.5°, 21°, and 22° [70]. Importantly, there were no maxima derived from the β-PP variety. Thus, the introduction of the filler, processing, and action of UV and fungi did not affect the formation of this type of PP.

During structural studies, the influence of two destructive factors (UV and fungi) on the supermolecular structure of composites was analyzed. The analysis of the obtained diffraction curves did not show any significant changes in the supermolecular structure of composites exposed to fungi, without UV. The curves had a similar course. In the case of samples additionally exposed to UV radiation, changes in the supermolecular structure of composites can be noticed. Differences in the intensity of the peaks were noticed depending on the type of fungus. The greatest changes are visible in the case of composites containing raw wood. Based on the analysis of the obtained curves, it can be concluded that the combination of fungal action and UV influences the supermolecular structure of composites. However, in the case of composite samples containing propolis-modified wood, these changes were not significant. In order to explain the obtained relationships in detail, the content of the crystalline phase (Xc) in the composites was determined in the next step. The degree of crystallinity of composite materials is the total result of the content of this phase in the material, both from PP and cellulose. The results are summarized in Table 2.

Table 2. The results of Xc-obtained composites samples.

Composite Samples	Xc (%)			
	Tested Fungus			
	-	*C. puteana*	*C. verisolor*	*Ch. globosum*
PP+W "0"	30	31	28	34
PP+W+EEP "0"	37	35	37	40
PP+W+EEP+silanes "0"	36	38	37	39
PP+W 30 days	32	41	40	43
PP+W+EEP 30 days	40	44	43	43
PP+W+EEP+silanes 30 days	39	38	40	40

It can be seen that the modification of wood with propolis and silanes (without UV-radiation and fungi action) resulted in an increase in the Xc value compared to composites containing raw wood. In this case, the increase in the degree of crystallinity caused by the modification of the filler can be explained by the changes taking place during the reaction of wood with the ethanolic propolis solution. During the treatment, low-molecular-weight compounds contained in the wood are washed out and amorphous parts of cellulose are also cracked. These actions increase the proportion of the crystalline phase in the

filler. The influence of propolis modification on the supermolecular structure of wood was investigated and explained in the previous work [45].

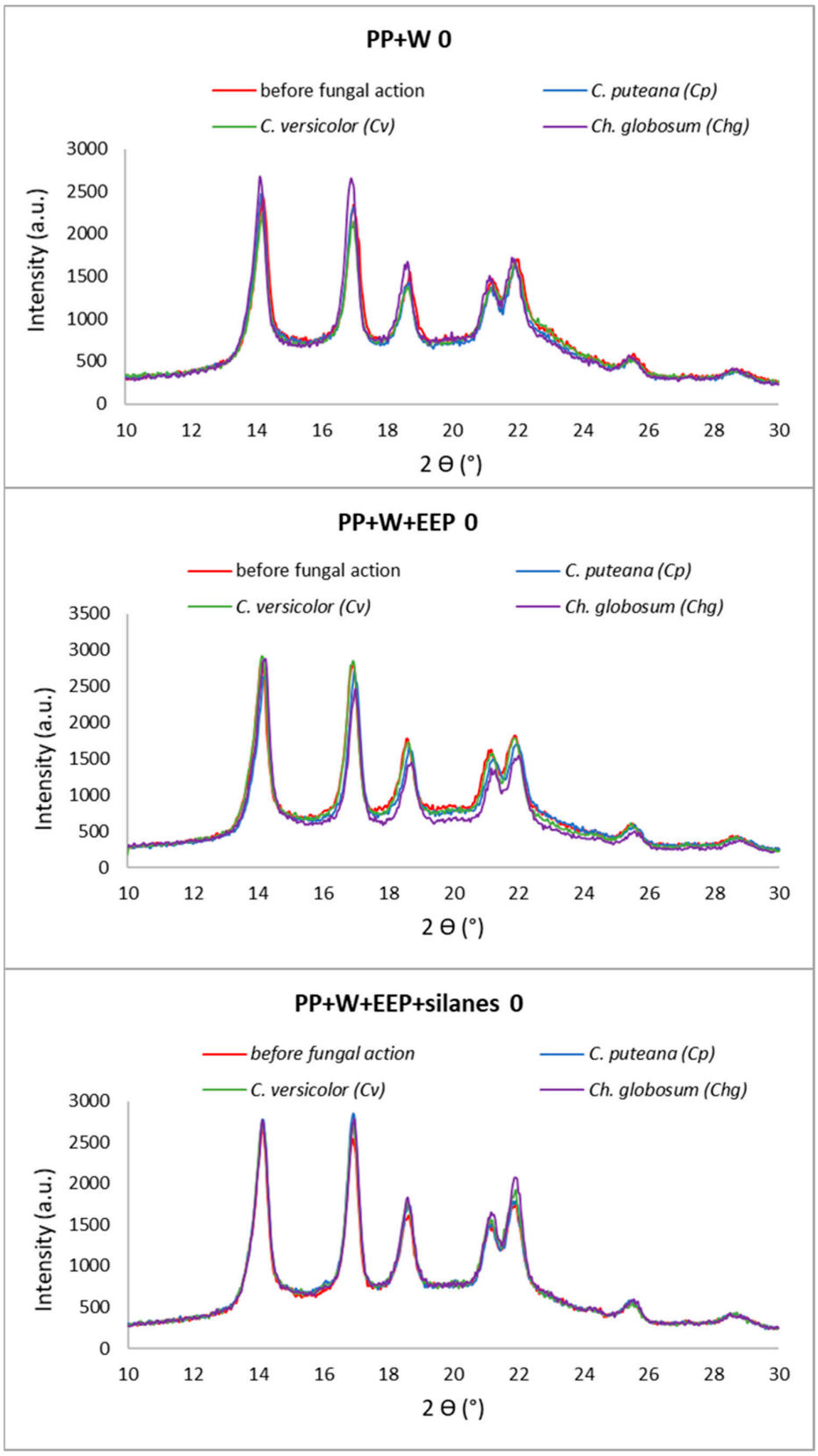


Figure 7. X-ray diffraction pattern of composites without UV aging.

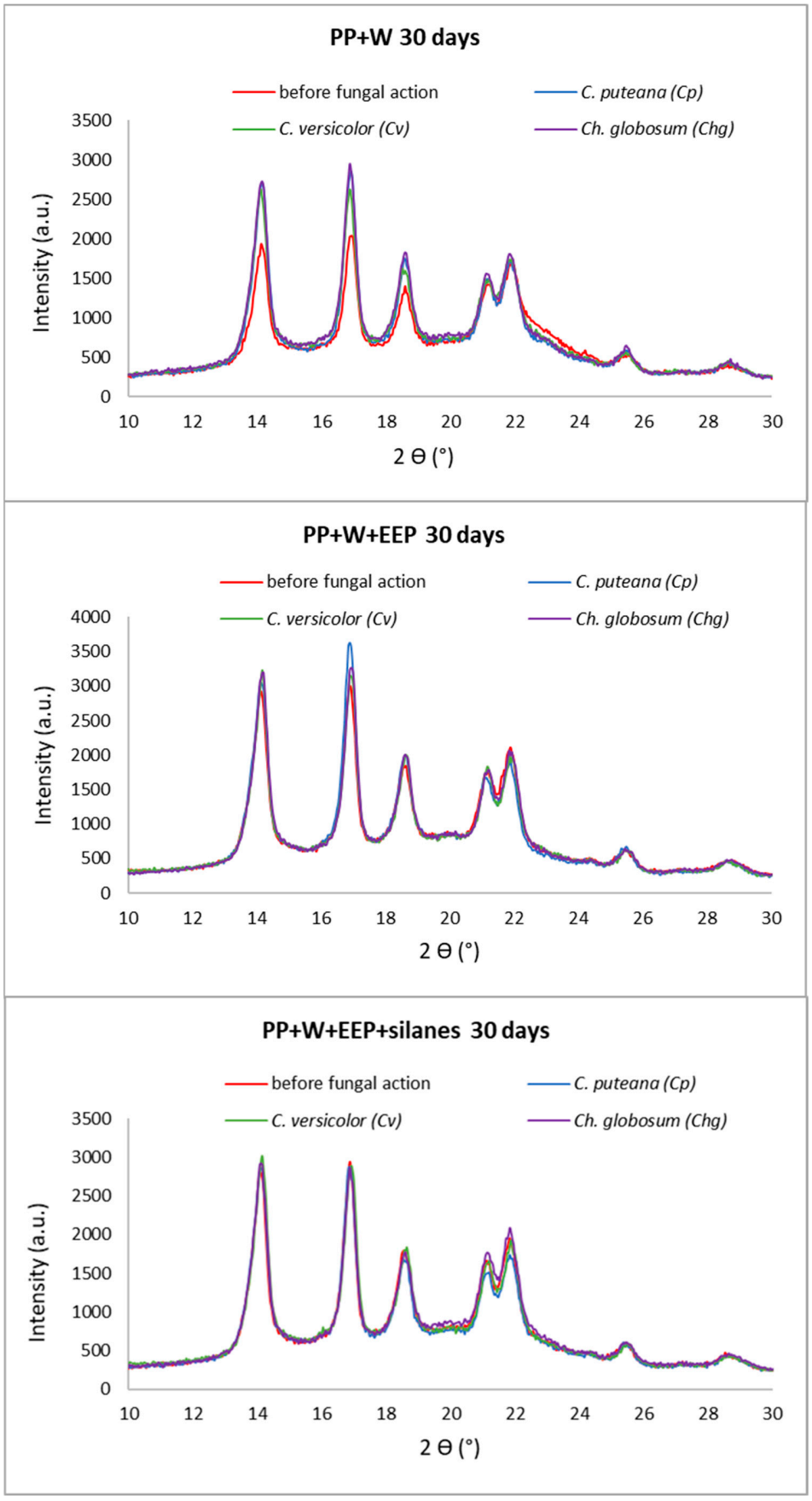


Figure 8. X-ray diffraction pattern of composites after 30 days of UV aging.

Exposure of the composites to UV irradiation caused a slight increase in the content of the crystalline phase in relation to the reference samples. However, the introduction of the second factor—fungi—resulted in a large variation in the Xc values. The greatest changes were recorded for samples with raw wood—the degree of crystallinity increased from 32 to even 43%. Interestingly, the action of both factors in the case of composites with wood modified with propolis extract did not cause significant changes in Xc. All PP+W+EEP 30 samples that were bioassayed had comparable Xc. In the case of composites with propolis-modified wood and silanes, the results were practically identical. It can therefore be concluded that in the case of composites containing unmodified wood exposed to both UV and fungi, a synergistic destructive effect of these factors is observed. However, this action is inhibited by the chemical modification of wood with propolis and silanes. Increasing the content of the crystalline phase in samples exposed to UV radiation is related to photooxidation. UV radiation first breaks the bonds in the amorphous part of the matrix. This action 'exposes' the wood particles in the composite, which increases their susceptibility to UV radiation. Given that about 2/3 of all wood polysaccharides are amorphous and readily photodegradable, the overall content of the crystalline phase has to increase after irradiation [60,69,71]. The content of the crystalline phase in the sample therefore initially increases and decreases when a certain maximum is reached. The described dependencies were also noticed by Guadagno et al. In their work, they investigated changes in the structure of PP exposed to UV at different times. They noticed a significant increase in the value of Xc (even by 135%) compared to unexposed PP. They explained such large differences with the phenomenon of breaking the polymer chains caused by photooxidation. As a result, the amorphous parts of the chains were shortened, making the remaining parts more mobile and free to crystallize [72]. Similar relationships for PP were also noted by Morancho et al. [73]. On the other hand, the increase in the crystalline cellulose fraction observed in the tested wood sample exposed to UV rays is consistent with that noted by other researchers [74,75]. The stabilization of Xc results for systems containing modified wood can be explained by the protective effect of propolis. The activity of propolis against decay fungi has been studied and published many times [28,30,33]. There have also been many studies showing that propolis is a material capable of absorbing UV radiation [76–78]. Propolis works great as a radical scavenger. This work, however, concerned its medical applications. Thus far, it has not been used as a UV protector in composite materials.

Summarizing, the results of XRD studies showed the influence of UV irradiation and fungi on the supermolecular structure of composites. The greatest changes in Xc were observed for samples with unmodified wood treated with UV. However, in the case of introducing propolis into the wood structure, no significant changes in the value of Xc were noticed. The obtained dependencies allow for assumptions that propolis can be used in WPCs both in the form of a UV protector and an antifungal agent.

3.4. Mechanical Testing of Polymer Composites after UV Aging and Biological Action

Mechanical tests were carried out to evaluate the effect of UV irradiation and fungal action on the strength properties of the obtained composites. The results for tensile strength, Young's modulus, and elongation at break are summarized in Tables 3–5 and in Figures 9 and 10.

Table 3. Young's modulus of WPCs.

Young's Modulus (GPa)												
	Before Exposure to Fungi			*C. puteana (Cp)*			*C. versicolor (Cv)*			*Ch. globosum (Chg)*		
Time of UV Irradiation (Days)	**0**	**7**	**30**	**0**	**7**	**30**	**0**	**7**	**30**	**0**	**7**	**30**
PP+W	1.42	1.42	1.12	1.42	1.34	1.20	1.44	1.31	1.15	1.32	1.22	1.15
PP+W+EEP	1.91	1.84	1.74	1.96	1.91	1.82	1.82	1.82	1.72	1.82	1.81	1.75
PP+W+EEP+silanes	1.89	1.80	1.74	2.07	1.97	1.82	1.84	1.74	1.59	1.76	1.71	1.66

Table 4. Tensile strength of WPCs.

Tensile Strength (MPa)												
Time of UV Irradiation (Days)	**Before Exposure to Fungi**			***C. puteana* (*Cp*)**			***C. versicolor* (*Cv*)**			***Ch. globosum* (*Chg*)**		
	0	**7**	**30**	**0**	**7**	**30**	**0**	**7**	**30**	**0**	**7**	**30**
PP+W	13.05	13.66	10.38	12.02	12.46	10.79	15.11	12.95	10.95	12.88	13.86	10.87
PP+W+EEP	20.23	19.39	17.67	20.22	19.39	18.44	19.60	18.59	17.92	19.32	18.61	18.29
PP+W+EEP+silanes	18.68	17.27	16.53	18.11	18.45	16.92	18.61	16.47	16.02	17.50	17.27	16.61

Table 5. Elongation at break of WPCs.

Elongation at Break (%)												
Time of UV Irradiation (Days)	**Before Exposure to Fungi**			***C. puteana* (*Cp*)**			***C. versicolor* (*Cv*)**			***Ch. globosum* (*Chg*)**		
	0	**7**	**30**	**0**	**7**	**30**	**0**	**7**	**30**	**0**	**7**	**30**
PP+W	1.65	1.87	1.77	1.56	1.58	1.61	2.07	2.01	1.91	1.78	1.76	1.90
PP+W+EEP	2.21	2.35	1.84	1.83	1.77	1.81	2.11	2.04	1.93	1.84	1.76	1.84
PP+W+EEP+silanes	2.10	2.22	1.58	1.74	1.95	1.71	2.31	2.17	2.27	2.03	2.01	2.04

It can be seen that the modification of wood with propolis and silanes improved the mechanical properties of WPCs. The highest values of parameters were obtained for composites with wood modified with propolis, which correlates very well with the XRD results. The highest Xc values were also obtained for samples of this composite. The value of Young's modulus for the reference sample was 1.42 GPa, while for composites with modified wood, it was about 1.9 GPa.

Mechanical tests of samples exposed to UV treatment confirmed the negative influence of this factor on the strength properties of WPCs. It was noticed that the strength parameters of composites decrease with the time of exposure. The greatest changes in properties were observed for WPC samples with unmodified wood. Young's modulus and tensile strength values for these composites decreased by over 20%. Wood modification with propolis and silanes resulted in a greater stability of the strength parameters. For these samples, a decrease in YM and TS by only about 10% was observed.

The addition of another destructive factor also resulted in a reduction in the mechanical properties of the samples; however, the effect differed depending on the type of attacking fungus. The WPC samples showed the highest susceptibility to the action of *C. versicolor*, while the least aggressive fungus turned out to be *Ch. globosum.* However, the destructive effect of fungi on the strength parameters was limited in the composite samples containing propolis-treated wood. Interestingly, both UV radiation and the action of all types of fungi did not have a significant effect on the elongation of break of all tested composites.

The obtained relationships are perfectly illustrated in Figures 9 and 10, where the change in the values of individual parameters under the influence of two parameters—UV radiation and fungal activity—is shown. It can be seen that there is a large discrepancy in the values for PP+W composites. These composites are very susceptible to both fungi and UV radiation, and the action of both of these factors increases their destructive effect and the reduction in the YM and TS values. However, for the remaining composites containing propolis, an inhibitory effect was noticed. This proves the beneficial effect of propolis and the increased protection of the material against both factors. The decrease in the strength of composites can be explained by the photodegradation of the material.

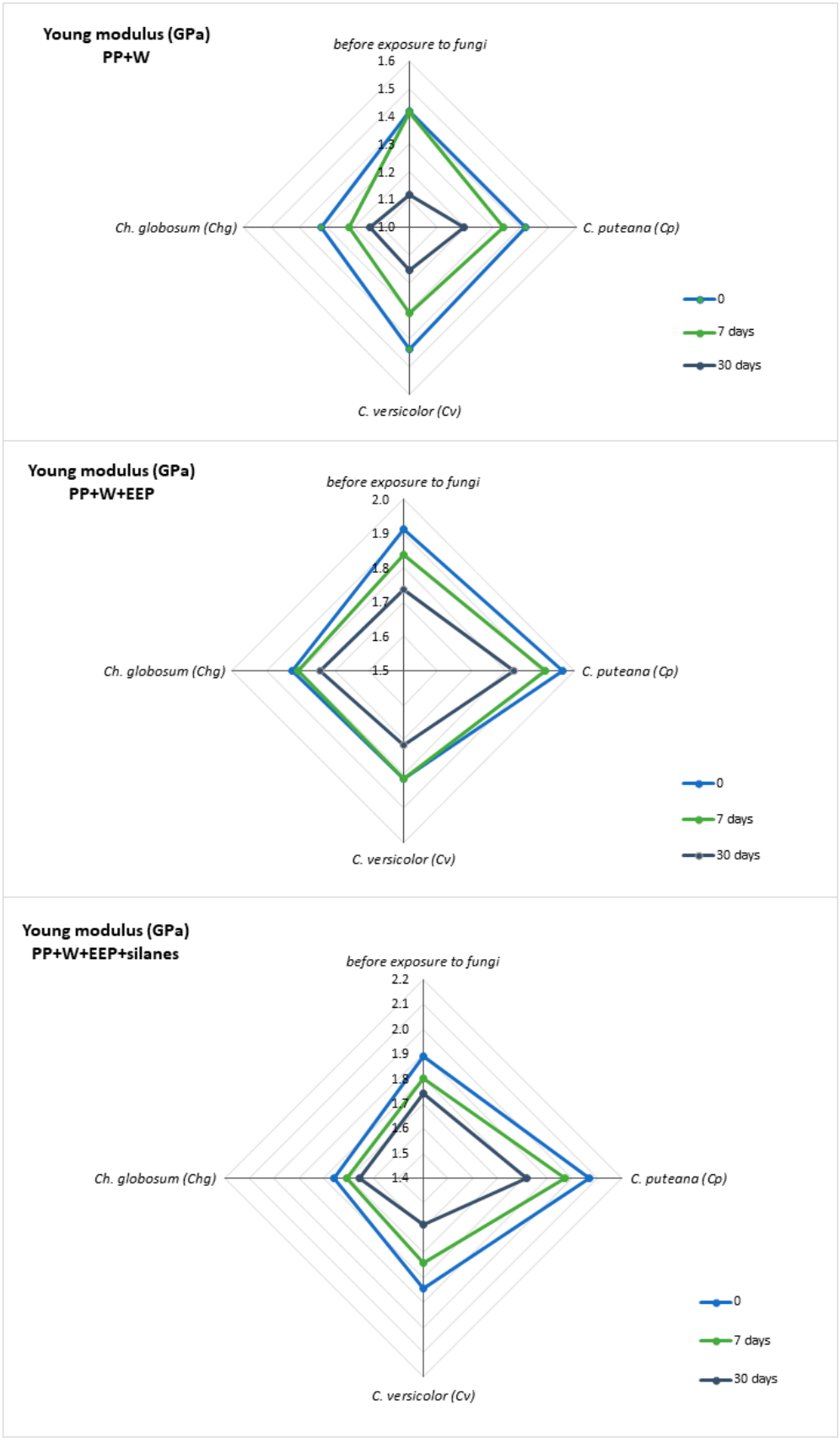


Figure 9. Young's modulus of composites before and after UV radiation and fungal action.

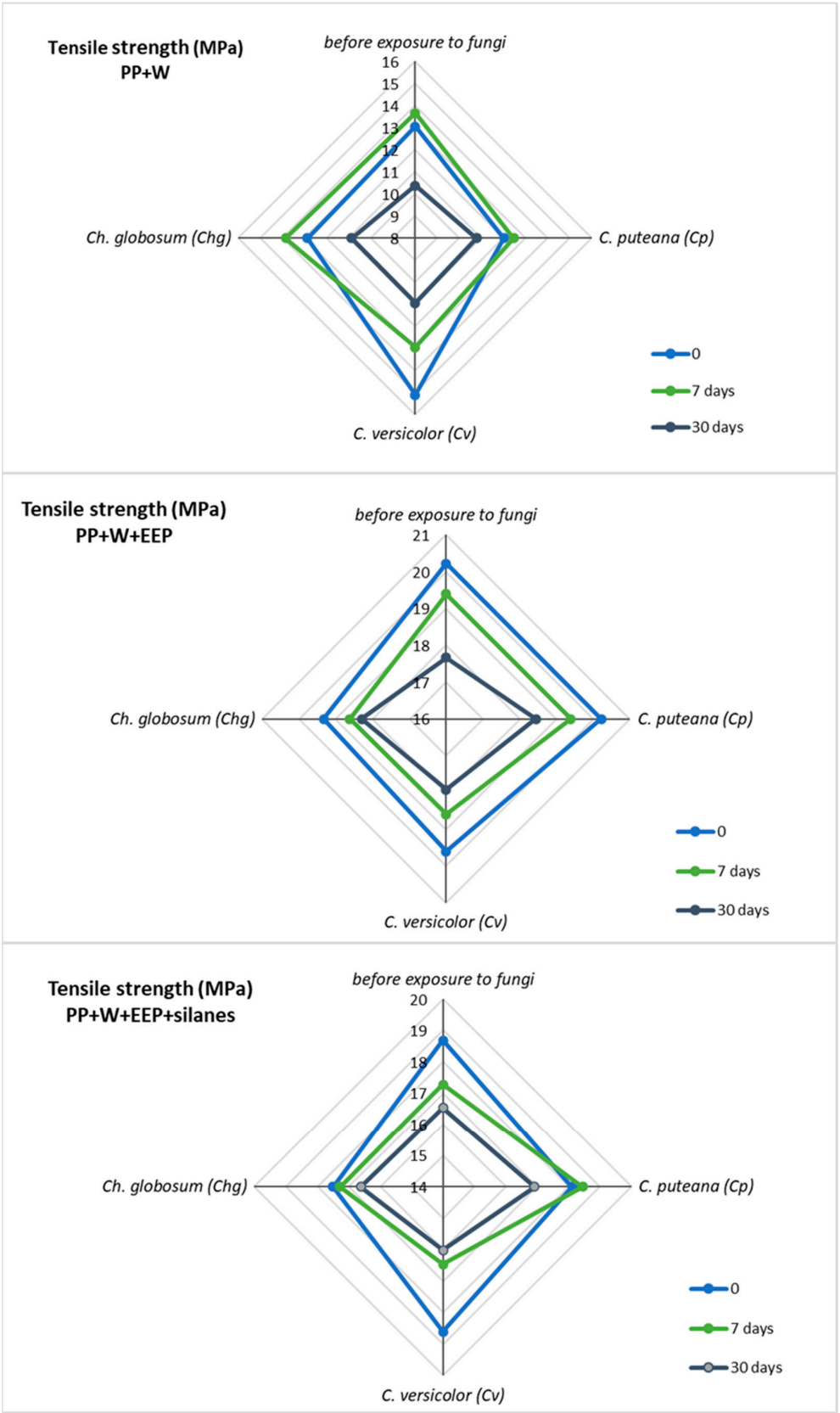


Figure 10. Tensile strength of composites before and after UV radiation and fungal action.

The obtained dependencies are consistent with the literature data. Many studies have shown that UV radiation played a remarkable role in the decline in the mechanical properties of composite materials. In these works, it was found that the tensile strength of the fibers decreases with exposure time [10,79,80]. An extensive review of the effects of weathering on the properties of WPCs was presented by Friedrich [36]. The effect of coupling agents (maleic anhydride-grafted polypropylene and m-TMI grafted polypropylene) on the mechanical properties of WPCs after UV was investigated by Gunjal et al. [42]. The influence of fungi on WF/HDPE composites in the presence of various compounds was also investigated by Feng et al. [19]. They noticed a decrease in the strength parameters of composites exposed to mycelium. The properties, however, improved when fungicides were added to the system. Curling et al. presented the relationship between the mechanical properties, weight loss, and chemical composition of wood caused by brown rot decay. In the work, they investigated the influence of degradation on the composition of hemicellulose and the relationship between the decay and the mechanical properties of wood [81]. The results obtained in our study indicate a positive effect of propolis on the protection of wood against fungi. This phenomenon was demonstrated in many previous works, but they concerned only solid wood. Akcay et al. in their research used propolis methanol extract (MPE) as an antifungal agent for the preservation of Scots pine wood. They observed a 91.5% degree of protection against wood rot fungus compared to the control [28]. Woźniak et al. and our previous work also confirmed the effectiveness of improving the resistance of wood to fungi (including *C. puteana*) as a result of the action of propolis [45,48].

Summing up, the analysis of the obtained results of mechanical tests showed that the greatest deterioration of the strength properties was noted for raw wood systems exposed to both fungi and UV. The modification of wood with propolis extract and silanes resulted in the production of composites with a much greater resistance to the action of destructive factors, as evidenced only by a slight deterioration in selected strength parameters.

4. Conclusions

The conducted research showed a significant effect of the wood modification with propolis extract on increasing the fungal resistance of the obtained composite materials. The composites containing wood impregnated with the propolis-silanes formulation showed the highest resistance against all tested fungi (*Ch. globosum*, *C. puteana*, and *C. versicolor*), also when composite samples were subjected to UV radiation. The higher resistance of these WPCs may be connected with the synergistic action of the bioactive components of propolis and silicon compounds, which possesses hydrophobic properties, and thus may reduce the moisture content of wood. The UV radiation did not influence the WPC resistance against *T. versicolor* and *Ch. globosum*. Only in the case of the WPC with wood treated with the propolis-silanes system and exposed to *C. puteana*, a slight increase in weight loss of WPC samples after 30 days of radiation was observed. The resistance of tested composites, especially in the case of composites containing wood impregnated with propolis extract and silicon compounds, against decay fungi was also confirmed by ATR–FTIR analysis, where slight changes in the intensities of bands characteristic for polysaccharides and lignin were observed. Moreover, the relative intensities of polysaccharides bands against the lignin band indicated that the action of tested fungi resulted in a decrease in carbohydrate/lignin ratio in WPC samples, which confirm that all fungi are capable of removing all chemical components of the cell walls, causing simultaneous wood destruction.

In the further part of the work, structural and mechanical tests of composites containing modified lignocellulosic fillers, previously exposed to UV radiation and fungi, were carried out. Then, the impact of the modification of the filler on the protection of WPCs against the effects of the above-mentioned destructive factors was assessed. The analysis of the XRD test results showed that all types of fungi and UV radiation cause a change in the WPC supermolecular structure, as evidenced by an increase in the Xc value. The range of changes increased with the exposure time and was most noticeable for composites with

unmodified wood. However, composite samples containing wood treated with propolis extract and silanes were characterized by Xc values similar to the reference samples. Mechanical tests also showed a synergistic destructive effect of UV radiation and fungi activity on composite materials. For WPC systems with raw wood, a significant deterioration in strength properties was noted. Moreover, it has been shown that the use of propolis extract and the hybrid system (propolis-silanes) in the modification of the filler results in obtaining a material with only a slight deterioration in selected strength parameters (YM, Eb, TS) and a stabilization of the values of these parameters during irradiation.

On the basis of the obtained results, it can be concluded that the introduction of fillers modified with propolis and silanes into the polymer matrix results in the inhibition of photo- and biodegradation of WPC materials. Thus, the proposed modifying system plays the role of an effective and ecological UV stabilizer and an antifungal agent.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: https://www.mdpi.com/article/10.3390/ma15103435/s1, Figure S1. FTIR–ATR spectra of composite samples: (a) PP+W (A–), (b) PP+W+EEP (A–), and (c) PP+W+EEP+silanes (A–), without UV aging (0) and exposure to *C. puteana* (B–), *C. versicolor* (C–), and *Ch. Globosum* (D–). Figure S2. FTIR–ATR spectra of composite samples: (a) PP+W (A–), (b) PP+W+EEP (A–), and (c) PP+W+EEP+silanes (A–), after UV aging (7 days) and exposure to *C. puteana* (B–), *C. versicolor* (C–), and *Ch. Globosum* (D–).

Author Contributions: Conceptualization, M.O., I.R. and S.B.; methodology, M.O., M.W. and T.R.; investigation, M.O., M.W. and G.C.; writing—original draft preparation, M.O. and M.W.; writing—review and editing, M.O. and I.R.; visualization, M.O.; supervision, S.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Ministry of Education and Science. The article was co-financed within the Ministry of Science and Higher Education program 'Regional Initiative Excellence' 2019–2022, project No. 005/RID/2018/19.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data reported in this study can be available by request from the authors.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Thomas, S.; Visakh, P.M.; Mathew, A.P. *Advances in Natural Polymers: Composites and Nanocomposites*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2012; Volume 18, ISBN 9783642209406.
2. Sandberg, D.; Kutnar, A.; Mantanis, G. Wood Modification Technologies—A Review. *iForest Biogeosci. For.* **2017**, *10*, 895–908. [CrossRef]
3. Jiménez, A.; Peltzer, M.A.; Ruseckaite, R.A. *Poly(Lactic Acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*; Royal Society of Chemistry: London, UK, 2015; ISBN 978-1-84973-879-8.
4. Arwinfar, F.; Hosseinihashemi, S.K.; Latibari, A.J.; Lashgari, A.; Ayrilmis, N. Mechanical Properties and Morphology of Wood Plastic Composites Produced with Thermally Treated Beech Wood. *BioResources* **2016**, *11*, 1494–1504. [CrossRef]
5. Bledzki, A.K.; Faruk, O.; Huque, M. Physico-Mechanical Studies of Wood Fiber Reinforced Composites. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2002**, *41*, 435–451. [CrossRef]
6. Nuñez, A.J.; Sturm, P.C.; Kenny, J.M.; Aranguren, M.I.; Marcovich, N.E.; Reboredo, M.M. Mechanical Characterization of Polypropylene-Wood Flour Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 1420–1428. [CrossRef]
7. Włodarczyk-Fligier, A.; Polok-Rubiniec, M. Studies of Resistance of PP/Natural Filler Polymer Composites to Decomposition Caused by Fungi. *Materials* **2021**, *14*, 1368. [CrossRef]
8. Avérous, L.; Le Digabel, F. Properties of Biocomposites Based on Lignocellulosic Fillers. *Carbohydr. Polym.* **2006**, *66*, 480–493. [CrossRef]
9. Alan, K.T.L.; Hung, A.P.Y. *Natural Fiber-Reinforced Biodegradable and Bioresorbable Polymer Composites*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017; ISBN 9780081006696.
10. Bendjaouahdou, C.; Bensaad, S. Aging Studies of a Polypropylene and Natural Rubber Blend. *Int. J. Ind. Chem.* **2018**, *9*, 345–352. [CrossRef]

11. Ashori, A. Wood–Plastic Composites as Promising Green-Composites for Automotive Industries! *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 4661–4667. [CrossRef]
12. Thakur, V.K.; Thakur, M.K. Processing and Characterization of Natural Cellulose Fibers/Thermoset Polymer Composites. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *109*, 102–117. [CrossRef]
13. Wu, J.; Yu, D.; Chan, C.M.; Kim, J.; Mai, Y.W. Effect of Fiber Pretreatment Condition on the Interfacial Strength and Mechanical Properties of Wood Fiber/PP Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 1000–1010. [CrossRef]
14. Dányádi, L.; Móczó, J.; Pukánszky, B. Effect of Various Surface Modifications of Wood Flour on the Properties of PP/Wood Composites. *Compos. Part. A Appl. Sci. Manuf.* **2010**, *41*, 199–206. [CrossRef]
15. Abdulkhani, A.; Hosseinzadeh, J.; Ashori, A.; Dadashi, S.; Takzare, Z. Preparation and Characterization of Modified Cellulose Nanofibers Reinforced Polylactic Acid Nanocomposite. *Polym. Test.* **2014**, *35*, 73–79. [CrossRef]
16. Croitoru, C.; Varodi, A.M.; Timar, M.C.; Roata, I.C.; Stanciu, E.M.; Pascu, A. Wood-Plastic Composites Based on HDPE and Ionic Liquid Additives. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 4132–4143. [CrossRef]
17. Sahlin, K.; Forsgren, L.; Moberg, T.; Bernin, D.; Rigdahl, M.; Westman, G. Surface Treatment of Cellulose Nanocrystals (CNC): Effects on Dispersion Rheology. *Cellulose* **2018**, *25*, 331–345. [CrossRef]
18. Schirp, A.; Wolcott, M.P. Influence of Fungal Decay and Moisture Absorption on Mechanical Properties of Extruded Wood-Plastic Composites. *Wood Fiber Sci.* **2005**, *37*, 643–652.
19. Feng, J.; Zhang, H.; He, H.; Huang, X.; Shi, Q. Effects of Fungicides on Mold Resistance and Mechanical Properties of Wood and Bamboo Flour/High-Density Polyethylene Composites. *BioResources* **2016**, *11*, 4069–4085. [CrossRef]
20. Bari, E.; Taghiyari, H.R.; Schmidt, O.; Ghorbani, A.; Aghababaei, H. Effects of Nano-Clay on Biological Resistance of Wood-Plastic Composite against Five Wood-Deteriorating Fungi. *Maderas. Cienc. Y Tecnol.* **2015**, *17*, 205–212. [CrossRef]
21. Rana, A.K.; Thakur, M.K.; Saini, A.K.; Mokhta, S.K.; Moradi, O.; Rydzkowski, T.; Alsanie, W.F.; Wang, Q.; Grammatikos, S.; Thakur, V.K. Recent Developments in Microbial Degradation of Polypropylene: Integrated Approaches towards a Sustainable Environment. *Sci. Total Environ.* **2022**, *826*, 154056. [CrossRef]
22. Krause, K.C.; Brischke, C.; Koddenberg, T.; Buschalsky, A.; Militz, H.; Krause, A. Resistance of Injection Molded Wood-Polypropylene Composites against Basidiomycetes According to En 15534-1: New Insights on the Test Procedure, Structural Alterations, and Impact of Wood Source. *Fibers* **2019**, *7*, 92. [CrossRef]
23. Ashori, A.; Behzad, H.M.; Tarmian, A. Effects of Chemical Preservative Treatments on Durability of Wood Flour/HDPE Composites. *Compos. Part. B Eng.* **2013**, *47*, 308–313. [CrossRef]
24. Feng, J.; Chen, J.; Chen, M.; Su, X.; Shi, Q. Effects of Biocide Treatments on Durability of Wood and Bamboo/High Density Polyethylene Composites against Algal and Fungal Decay. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 1–12. [CrossRef]
25. Pánek, M.; Reinprecht, L.; Hulla, M. Ten Essential Oils for Beech Wood Protection—Efficacy Against Wood-Destroying Fungi and Moulds, and Effect on Wood Discoloration. *BioResources* **2014**, *9*, 5588–5603. [CrossRef]
26. Kwaśniewska-Sip, P.; Cofta, G.; Nowak, P.B. Resistance of Fungal Growth on Scots Pine Treated with Caffeine. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2018**, *132*, 178–184. [CrossRef]
27. Teacă, C.A.; Roşu, D.; Mustaţă, F.; Rusu, T.; Roşu, L.; Roşca, I.; Varganici, C.D. Natural Bio-Based Products for Wood Coating and Protection against Degradation: A Review. *BioResources* **2019**, *14*, 4873–4901. [CrossRef]
28. Akcay, C.; Birinci, E.; Birinci, C.; Kolayli, S. Durability of Wood Treated with Propolis. *BioResources* **2020**, *15*, 1547–1562. [CrossRef]
29. Fang, S.; Feng, X.; Lei, Y.; Chen, Z.; Yan, L. Improvement of Wood Decay Resistance with Cinnamaldehyde Chitosan Emulsion. *Ind. Crops Prod.* **2021**, *160*, 113118. [CrossRef]
30. Woźniak, M.; Kwaśniewska-Sip, P.; Krueger, M.; Roszyk, E.; Ratajczak, I. Chemical, Biological and Mechanical Characterization of Wood Treated with Propolis Extract and Silicon Compounds. *Forests* **2020**, *11*, 907. [CrossRef]
31. Casado-Sanz, M.M.; Silva-Castro, I.; Ponce-Herrero, L.; Martín-Ramos, P.; Martín-Gil, J.; Acuña-Rello, L. White-Rot Fungi Control on Populus Spp. Wood by Pressure Treatments with Silver Nanoparticles, Chitosan Oligomers and Propolis. *Forests* **2019**, *10*, 885. [CrossRef]
32. Silva-Castro, I.; Diez, J.J.; Martín-Ramos, P.; Pinto, G.; Alves, A.; Martín-Gil, J.; Martín-García, J. Application of Bioactive Coatings Based on Chitosan and Propolis for Pinus Spp. Protection against Fusarium Circinatum. *Forests* **2018**, *9*, 685. [CrossRef]
33. Ratajczak, I.; Woźniak, M.; Kwaśniewska-Sip, P.; Szentner, K.; Cofta, G.; Mazela, B. Chemical Characterization of Wood Treated with a Formulation Based on Propolis, Caffeine and Organosilanes. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2018**, *76*, 775–781. [CrossRef]
34. Woźniak, M.; Mania, P.; Roszyk, E.; Ratajczak, I. Bending Strength of Wood Treated with Propolis Extract and Silicon Compounds. *Materials* **2021**, *14*, 819. [CrossRef]
35. Woźniak, M.; Ratajczak, I.; Lis, B.; Krystofiak, T. Hydrophobic Properties of Wood Traeted with Propolis-Silane Formulations. *Wood Res.* **2018**, *63*, 517–524.
36. Friedrich, D. Comparative Study on Artificial and Natural Weathering of Wood-Polymer Compounds: A Comprehensive Literature Review. *Case Stud. Constr. Mater.* **2018**, *9*, e00196. [CrossRef]
37. Aydemir, D.; Alsan, M.; Can, A.; Altuntas, E.; Sivrikaya, H. Accelerated Weathering and Decay Resistance of Heat-Treated Wood Reinforced Polypropylene Composites. *Drv. Ind.* **2019**, *70*, 279–285. [CrossRef]
38. La Mantia, F.P.; Morreale, M. Accelerated Weathering of Polypropylene/Wood Flour Composites. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1252–1258. [CrossRef]

39. Ibach, R.; Gnatowski, M.; Sun, G.; Glaeser, J.; Leung, M.; Haight, J. Laboratory and Environmental Decay of Wood–Plastic Composite Boards: Flexural Properties. *Wood Mater. Sci. Eng.* **2018**, *13*, 81–96. [CrossRef]
40. Catto, A.L.; Montagna, L.S.; Almeida, S.H.; Silveira, R.M.B.; Santana, R.M.C. Wood Plastic Composites Weathering: Effects of Compatibilization on Biodegradation in Soil and Fungal Decay. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2016**, *109*, 11–22. [CrossRef]
41. Fabiyi, J.S.; McDonald, A.G.; Wolcott, M.P.; Griffiths, P.R. Wood Plastic Composites Weathering: Visual Appearance and Chemical Changes. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1405–1414. [CrossRef]
42. Gunjal, J.; Aggarwal, P.; Chauhan, S. Changes in Colour and Mechanical Properties of Wood Polypropylene Composites on Natural Weathering. *Maderas Cienc. Y Tecnol.* **2020**, *22*, 325–334. [CrossRef]
43. Kuka, E.; Andersons, B.; Cirule, D.; Andersone, I.; Kajaks, J.; Militz, H.; Bicke, S. Weathering Properties of Wood-Plastic Composites Based on Heat-Treated Wood and Polypropylene. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2020**, *139*, 106102. [CrossRef]
44. Naumann, A.; Stephan, I.; Noll, M. Material Resistance of Weathered Wood-Plastic Composites against Fungal Decay. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2012**, *75*, 28–35. [CrossRef]
45. Odalanowska, M.; Woźniak, M.; Ratajczak, I.; Zielińska, D.; Cofta, G.; Borysiak, S. Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-Based Polymer Composites. *Materials* **2021**, *14*, 464. [CrossRef]
46. Hindeleh, A.M.; Johnson, D.J. The Resolution of Multipeak Data in Fibre Science. *J. Phys. D Appl. Phys.* **1971**, *4*, 259–263. [CrossRef]
47. Rabiej, S. A Comparison of Two X-Ray Diffraction Procedures for Crystallinity Determination. *Eur. Polym. J.* **1991**, *27*, 947–954. [CrossRef]
48. Woźniak, M.; Kwaśniewska-Sip, P.; Waśkiewicz, A.; Cofta, G.; Ratajczak, I. The Possibility of Propolis Extract Application in Wood Protection. *Forests* **2020**, *11*, 465. [CrossRef]
49. Kuka, E.; Cirule, D.; Kajaks, J.; Janberga, A.; Andersone, I.; Andersons, B. Fungal Degradation of Wood Plastic Composites Made with Thermally Modified Wood Residues. *Key Eng. Mater.* **2017**, *721*, 8–12. [CrossRef]
50. Müller, M.; Gellerich, A.; Militz, H.; Krause, A. Resistance of Modified Polyvinyl Chloride/Wood Flour Composites to Basidiomycetes. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2013**, *71*, 199–204. [CrossRef]
51. Lis, B.; Woźniak, M.; Krystofiak, T.; Ratajczak, I. Effect of Accelerated Aging on the Color Changes of Wood Treated with Eco-Friendly Formulations Based on Propolis and Sslicon Compounds. *BioResources* **2020**, *15*, 3667–3677. [CrossRef]
52. Schmidt, O. *Wood and Tree Fungi: Biology, Damage, Protection and Use*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2006; ISBN 978-3-540-32138-5.
53. Daniel, G. Fungal Degradation of Wood Cell Walls. In *Secondary Xylem Biology*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016; pp. 131–167.
54. Kumar, A.; Pavla, R.; Sever, S.A.; Humar, M.; Pavlič, M.; Jan, T.; Petr, H.; Zigon, J.; Petric, M. Influence of Surface Modification of Wood with Octadecyltrichlorosilane on Its Dimensional Stability and Resistance against Coniophora Puteana and Molds. *Cellulose* **2016**, *23*, 3249–3263. [CrossRef]
55. Pandey, K.K.; Pitman, A.J. FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry Following Decay by Brown-Rot and White-Rot Fungi. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2003**, *52*, 151–160. [CrossRef]
56. Durmaz, S.; Özgenç, Ö.; Boyaci, I.H.; YIldIz, Ü.C.; Erişir, E. Examination of the Chemical Changes in Spruce Wood Degraded by Brown-Rot Fungi Using FT-IR and FT-Raman Spectroscopy. *Vib. Spectrosc.* **2016**, *85*, 202–207. [CrossRef]
57. Tomak, E.D. Changes in Chemical Composition of Decayed Scots Pine and Beech Wood. *Sci. Eng. Compos. Mater.* **2014**, *21*, 589–595. [CrossRef]
58. Pandey, K.K.; Pitman, A.J. Examination of the Lignin Content in a Softwood and a Hardwood Decayed by a Brown-Rot Fungus with the Acetyl Bromide Method and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2340–2346. [CrossRef]
59. Tomak, E.D.; Topaloglu, E.; Gumuskaya, E.; Yildiz, U.C.; Ay, N. An FT-IR Study of the Changes in Chemical Composition of Bamboo Degraded by Brown-Rot Fungi. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2013**, *85*, 131–138. [CrossRef]
60. Fackler, K.; Stevanic, J.S.; Ters, T.; Hinterstoisser, B.; Schwanninger, M.; Salmén, L. Localisation and Characterisation of Incipient Brown-Rot Decay within Spruce Wood Cell Walls Using FT-IR Imaging Microscopy. *Enzym. Microb. Technol.* **2010**, *47*, 257–267. [CrossRef]
61. Can, A.; Sivrikaya, H. Chemical Characterization of Fungal Deterioration in Populus Alba by FT-IR Chemical Characterization of Fungal Deterioration in Populus Alba by FT-IR. *J. Bartin Fac. For.* **2017**, *19*, 139–147.
62. Mohebby, B. Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy of White-Rot Decayed Beech Wood. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2005**, *55*, 247–251. [CrossRef]
63. Fackler, K.; Stevanic, J.S.; Ters, T.; Hinterstoisser, B.; Schwanninger, M.; Salmén, L. FT-IR Imaging Microscopy to Localise and Characterise Simultaneous and Selective White-Rot Decay within Spruce Wood Cells. *Holzforschung* **2011**, *65*, 411–420. [CrossRef]
64. Akhtari, M.; Taghiyari, H.R.; Kokandeh, M.G. Effect of Some Metal Nanoparticles on the Spectroscopy Analysis of Paulownia Wood Exposed to White-Rot Fungus. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2013**, *71*, 283–285. [CrossRef]
65. Bari, E.; Daryaei, M.G.; Karim, M.; Bahmani, M.; Schmidt, O.; Woodward, S.; Ghanbary, M.A.T.; Sistani, A. Decay of Carpinus Betulus Wood by Trametes Versicolor—An Anatomical and Chemical Study. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2019**, *137*, 68–77. [CrossRef]

66. Bari, E.; Nazarnezhad, N.; Kazemi, S.M.; Ghanbary, M.A.T.; Mohebby, B.; Schmidt, O.; Clausen, C.A. Comparison between Degradation Capabilities of the White Rot Fungi Pleurotus Ostreatus and Trametes Versicolor in Beech Wood. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2015**, *104*, 231–237. [CrossRef]
67. Karim, M.; Daryaei, M.G.; Torkaman, J.; Oladi, R.; Ghanbary, M.A.T.; Bari, E.; Yilgor, N. Natural Decomposition of Hornbeam Wood Decayed by the White Rot Fungus Trametes Versicolor. *An. Acad. Bras. Cienc.* **2017**, *89*, 2647–2655. [CrossRef]
68. Popescu, C.M.; Popescu, M.C.; Vasile, C. Characterization of Fungal Degraded Lime Wood by FT-IR and 2D IR Correlation Spectroscopy. *Microchem. J.* **2010**, *95*, 377–387. [CrossRef]
69. Fackler, K.; Schwanninger, M.; Gradinger, C.; Srebotnik, E.; Hinterstoisser, B.; Messner, K. Fungal Decay of Spruce and Beech Wood Assessed by Near-Infrared Spectroscopy in Combination with Uni- and Multivariate Data Analysis. *Holzforschung* **2007**, *61*, 680–687. [CrossRef]
70. Chrissopoulou, K.; Anastasiadis, S.H. Polyolefin/Layered Silicate Nanocomposites with Functional Compatibilizers. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 600–613. [CrossRef]
71. Salaita, G.N.; Ma, F.M.S.; Parker, T.C.; Hoflund, G.B. Weathering Properties of Treated Southern Yellow Pine Wood Examined by X-ray Photoelectron Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy and Physical Characterization. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 3925–3934. [CrossRef]
72. Guadagno, L.; Naddeo, C.; Vittoria, V. Structural and Morphological Changes during UV Irradiation of the Crystalline Helical Form of Syndiotactic Polypropylene. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9826–9834. [CrossRef]
73. Morancho, J.M.; Ramis, X.; Fernández, X.; Cadenato, A.; Salla, J.M.; Vallés, A.; Contat, L.; Ribes, A. Calorimetric and Thermogravimetric Studies of UV-Irradiated Polypropylene/Starch-Based Materials Aged in Soil. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 44–51. [CrossRef]
74. Inagaki, T.; Siesler, H.W.; Mitsui, K.; Tsuchikawa, S. Difference of the Crystal Structure of Cellulose in Wood after Hydrothermal and Aging Degradation: A NIR Spectroscopy and XRD Study. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2300–2305. [CrossRef] [PubMed]
75. Lionetto, F.; Del Sole, R.; Cannoletta, D.; Vasapollo, G.; Maffezzoli, A. Monitoring Wood Degradation during Weathering by Cellulose Crystallinity. *Materials* **2012**, *5*, 1910–1922. [CrossRef]
76. Couteau, C.; Pommier, M.; Paparis, E.; Coiffard, L.J.M. Photoprotective Activity of Propolis. *Nat. Prod. Res.* **2008**, *22*, 264–268. [CrossRef]
77. Karapetsas, A.; Voulgaridou, G.P.; Konialis, M.; Tsochantaridis, I.; Kynigopoulos, S.; Lambropoulou, M.; Stavropoulou, M.I.; Stathopoulou, K.; Aligiannis, N.; Bozidis, P.; et al. Propolis Extracts Inhibit UV-Induced Photodamage in Human Experimental in Vitro Skin Models. *Antioxidants* **2019**, *8*, 125. [CrossRef]
78. Galeotti, F.; Maccari, F.; Fachini, A.; Volpi, N. Chemical Composition and Antioxidant Activity of Propolis Prepared in Different Forms and in Different Solvents Useful for Finished Products. *Foods* **2018**, *7*, 41. [CrossRef]
79. Afiqah, N.; Zafiah, M.R.A.; Rus, M.; Zulhafiz, M.; Syah, A.S.; Hazwanee, F.; Aida, S.; Afiqah, S.N. Mechanical Properties of Wood Polymer Composites (WPCs) After Prolonged Ultra Violet (UV) Irradiation Exposure. *Int. J. Eng. Technol.* **2018**, *7*, 258–260.
80. Seldén, R.; Nyström, B.; Långström, R. UV Aging of Poly(Propylene)/Wood-Fiber Composites. *Polym. Compos.* **2004**, *25*, 543–553. [CrossRef]
81. Curling, S.F.; Clausen, C.A.; Jerrold, W.E. Relationships Between and Chemical Composition of Wood During Incipient Brown-Rot Decay. *For. Prod. J.* **2002**, *52*, 34–39.

11. Oświadczenia współautorów

POLITECHNIKA POZNAŃSKA

Prof. PP, dr hab. inż. Sławomir Borysiak
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Kierownik Zakładu Polimerów
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3549
e-mail: Slawomir.Borysiak@put.poznan.pl

Poznań, dn. 22.05.2023

OŚWIADCZENIE PROMOTORA O UDZIALE W PUBLIKACJACH NAUKOWYCH

Oświadczam, że brałem czynny udział w przygotowaniu zaprezentowanych poniżej publikacji (oznaczonych jako 1-6), które są przedmiotem rozprawy doktorskiej mgr inż. Majki Odalanowskiej:

1. Odalanowska M., **Borysiak S.**, *Influence of wood thermal modification on the supermolecular structure of polypropylene composites*, Polymer Composites, 2021, 42 (4), 2087-2100.

2. Odalanowska M., **Borysiak S**., *Analysis of nucleation activity of wood fillers for green polymer composites*, Fibres and Textiles in Eastern Europe, 2018, 26, 66-72.

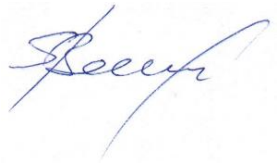
3. **Borysiak S**., Grząbka-Zasadzińska A., Odalanowska M., Skrzypczak A., Ratajczak I., *The effect of chemical modification of wood in ionic liquids on the supermolecular structure and mechanical properties of wood/polypropylene composites*, Cellulose, 2018, 25, 4639-4652.

4. Odalanowska M**.** Skrzypczak A**. Borysiak S**., *Innovative Ionic Liquids as Functional agent for Wood-Polymer Composites*, Cellulose, 2021, 28, 10589-10608.

5. Odalanowska M., Woźniak M., Ratajczak I., Zielińska D., Cofta G., **Borysiak S**., *Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-based Polymer Composites*, Materials, 2021, 14, 464-1-464-18.

6. Odalanowska M., Cofta G., Woźniak M., Ratajczak I., Rydzkowski T., **Borysiak S**., *Bioactive propolis-silane system as antifungal agent in lignocellulosic-polymer composites*, Materials, 2022, 15, 3435-1-3435-22.

Mój udział polegał na konsultacjach naukowych, pomocy w opracowaniu koncepcji badań, nadzorze nad prowadzonymi badaniami oraz weryfikacji merytorycznej ostatecznych wersji publikacji. W pracach 1-5, jako promotor Doktorantki, pełniłem funkcję autora korespondencyjnego. Jednocześnie stwierdzam, że mgr inż. Majka Odalanowska jest wiodącym autorem w wymienionych pracach.



Poznań, 2023-06-12

dr inż. Aleksandra Grząbka-Zasadzińska
Politechnika Poznańska
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJI NAUKOWEJ

Oświadczam, że brałam czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowej:

1. Borysiak S., **Grząbka-Zasadzińska A.**, Odalanowska M., Skrzypczak A., Ratajczak I., *The effect of chemical modification of wood in ionic liquids on the supermolecular structure and mechanical properties of wood/polypropylene composites*, Cellulose, 2018, 25, 4639-4652.

Mój udział w przygotowaniu niniejszej publikacji naukowej obejmował przeprowadzenie badań rentgenowskich napełniaczy lignocelulozowych oraz opracowanie i interpretację wyników tych pomiarów. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Majki Odalanowskiej.

Grząbka - Zasadzińska A.

Poznań, 2023-06-12

mgr inż. Daria Zielińska
Politechnika Poznańska
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJI NAUKOWEJ

Oświadczam, że brałam czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowej:

1. Odalanowska M., Woźniak M., Ratajczak I., **Zielińska D.**, Cofta G., Borysiak S., *Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-based Polymer Composites*, Materials, 2021, 14, 464-1-464-18.

Mój udział w przygotowaniu niniejszej publikacji naukowej obejmował wykonanie obliczeń stopnia krystaliczności napełniaczy lignocelulozowych na podstawie otrzymanych rentgenogramów. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Majki Odalanowskiej.

Daria Zielińska

Poznań, 2023-05-24

Prof. dr hab. inż. Izabela Ratajczak
Uniwersytet Przyrodniczy
Wydział Leśny i Technologii Drewna
Katedra Chemii

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJACH NAUKOWYCH

Oświadczam, że brałam czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowych:

1. Odalanowska M., Woźniak M., **Ratajczak I.**, Zielińska D., Cofta G., Borysiak S., *Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-based Polymer Composites*, Materials, 2021, 14, 464-1-464-18.

2. Odalanowska M., Cofta G., Woźniak M., **Ratajczak I.**, Rydzkowski T., Borysiak S., *Bioactive propolis-silane system as antifungal agent in lignocellulosic-polymer composites*, Materials, 2022, 15, 3435-1-3435-22.

Mój udział w przygotowaniu niniejszych publikacji naukowych obejmował pomoc w edycji manuskryptu i nadzór merytoryczny nad częścią związaną z charakterystyką drewna. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Majki Odalanowskiej.

Poznań, 2023-05-24

dr Magdalena Woźniak
Uniwersytet Przyrodniczy
Wydział Leśny i Technologii Drewna
Katedra Chemii

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJACH NAUKOWYCH

Oświadczam, że brałam czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowych:

1. Odalanowska M., **Woźniak M.**, Ratajczak I., Zielińska D., Cofta G., Borysiak S., *Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-based Polymer Composites*, Materials, 2021, 14, 464-1-464-18.
2. Odalanowska M., Cofta G., **Woźniak M.**, Ratajczak I, Rydzkowski T., Borysiak S., *Bioactive propolis-silane system as antifungal agent in lignocellulosic-polymer composites*, Materials, 2022, 15, 3435-1-3435-22.

Mój udział w przygotowaniu niniejszych publikacji naukowych obejmował wykonanie badań FTIR drewna oraz obliczeń ubytku masy kompozytów po badaniach mikologicznych, a także pomoc w przygotowaniu manuskryptu w częściach związanych z analizą drewna. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Majki Odalanowskiej.

Magdalena Woźniak

Poznań, 2023-05-24

prof. UPP dr inż. Grzegorz Cofta
Uniwersytet Przyrodniczy
Wydział Leśny i Technologii Drewna
Katedra Chemicznej Technologii Drewna

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJACH NAUKOWYCH

Oświadczam, że brałem czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowych:

1. Odalanowska M., Woźniak M., Ratajczak I., Zielińska D., **Cofta G.**, Borysiak S., *Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-based Polymer Composites*, Materials, 2021, 14, 464-1-464-18.

2. Odalanowska M., **Cofta G.**, Woźniak M., Ratajczak I, Rydzkowski T., Borysiak S., *Bioactive propolis-silane system as antifungal agent in lignocellulosic-polymer composites*, Materials, 2022, 15, 3435-1-3435-22.

Mój udział w przygotowaniu niniejszych publikacji naukowych obejmował pomoc w edycji manuskryptu i nadzór merytoryczny nad badaniami mikologicznymioraz przeprowadzenie testówmykologicznych napełniaczy lignocelulozowych oraz materiałów kompozytowych. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Majki Odalanowskiej.

Grzegorz Cofta

prof. UPP dr inż. Grzegorz Cofta

Koszalin, 20.05.2023r

dr hab. inż. Tomasz Rydzkowski, prof. PK
Politechnika Koszalińska
Wydział Mechaniczny
Katedra Procesów i Urządzeń Przemysłu Spożywczego
Racławicka 15-17
75-620 Koszalin

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJI NAUKOWEJ

Oświadczam, że brałem czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowej:

Odalanowska M., Cofta G., Woźniak M., Ratajczak I., **Rydzkowski T.**, Borysiak S., *Bioactive propolis-silane system as antifungal agent in lignocellulosic-polymer composites*, Materials, 2022, 15, 3435-1-3435-22.

Mój udział w powstaniu niniejszej publikacji naukowej obejmował przygotowanie mieszanin, przeprowadzenie wytłaczania oraz rozdrobnienie wytworzonych modyfikowanych kompozytów WPC. Przygotowałem również opis metodyki ich wytwarzania oraz uczestniczyłem w finalnej edycji artykułu.

Wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej pani mgr inż. Majki Odalanowskiej.

Poznań, 2023-05-05

dr hab. Andrzej Skrzypczak
Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJACH NAUKOWYCH

Oświadczam, że brałem czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowych:

1. Borysiak S., Grząbka-Zasadzińska A., Odalanowska M., **Skrzypczak A.**, Ratajczak I., *The effect of chemical modification of wood in ionic liquids on the supermolecular structure and mechanical properties of wood/polypropylene composites*, Cellulose, 2018, 25, 4639-4652.

2. Odalanowska M. **Skrzypczak A**. Borysiak S., *Innovative Ionic Liquids as Functional agent for Wood-Polymer Composites*, Cellulose, 2021, 28, 10589-10608.

Mój udział w przygotowaniu niniejszych publikacji naukowych obejmował przeprowadzenie syntezy zaprezentowanych w pracach cieczy jonowych. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Majki Odalanowskiej.