

Majka Odalanowska
Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej

Streszczenie rozprawy doktorskiej

„Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizykochemiczne kompozytów polipropylenu z drewnem”

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

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 oddziaływaniami 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 otrzymaniem

kompozytów WPC zawierających napelniaz modyfikowany innowacyjnymi preparatami propolisowo-silanowymi. Uzyskane wyniki byly 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* (Odałanowska M., Borysiak S., Polymer Composites, 2021, 42 (4), 2087-2100) związana była z pierwszym nurtem, w ramach którego otrzymano materiały kompozytowe zawierające napelniaz 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 transkryystalicznych (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 napelniacza 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*, (Odałanowska 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 napelniaczy 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 transkryystalicznych w matrycy PP, świadczące o poprawie adhezji międzyfazowej i dużej aktywności nukleacyjnej, jest możliwe jedynie dla kompozytów zawierających napelniaz 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 napelniaz 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 napelniacza. 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., Odałanowska M., Skrzypczak A., Ratajczak I, Cellulose, 2018, 25, 4639-4652) przedstawiono koncepcję zastosowania jako modyfikatora napelniacza 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 napelniacza lignocelulozowego na strukturę nadmolekularną oraz właściwości kompozytów WPC.

Niezwykle istotne okazały się wyniki badań aktywności nukleacyjnej zmodyfikowanych napelniaczy. 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 transkryystalicznych. 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 osiągnięciem 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 kontynuację 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* (Odałanowska 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 cieczy 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 napełniacza. Stwierdzono powstawanie struktury transkystalicznej 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* (Odałanowska 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 przeciugrzybiczych. W modyfikacji zastosowano ekstrakt propolisu oraz dwa preparaty propolisowosilanowe (EEP-TEOS/VTMOS) oraz (EEP-TEOS/OTEOS) zawierające ortokrzemian tetraetylu (TEOS), winylotrimetoksylsilan (VTMOS) oraz oktylotrietoksylsilan (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 pleśń, 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 transkystalicznej, 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*, (Odałanowska 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. Próbkki 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 napelnacza 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 napelnacza. Co więcej, poprzez dobór odpowiedniego czynnika modyfikującego, możliwe jest sterowanie strukturą nadmolekularną oraz zdolnością nukleacyjną napelnaczy, co decyduje bezpośrednio o finalnych właściwościach kompozytów. Dowiedziono, że wysoka aktywność zarodkująca napelnaczy odnawialnych skutkuje uzyskaniem materiału kompozytowego o lepszych cechach wytrzymałościowych. Zaproponowane metody modyfikacji spowodowały więc poprawę oddziaływań międzyfazowych pomiędzy matrycą a napelnaczem. 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 napelnaczy lignocelulozowych. Zaprezentowane wyniki pozwalają na lepsze zrozumienie zjawisk zachodzących podczas modyfikacji złożonych napelnaczy pochodzenia naturalnego oraz stanowią solidny fundament dla dalszych, bardziej zaawansowanych prac w kierunku rozwoju i szerszej aplikacji materiałów typu WPC.

26.06.2023 r.
data i podpis auto