

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej



ROZPRAWA DOKTORSKA

**Struktura nadcząsteczkowa i właściwości
fizykochemiczne kompozytów polipropylenowych
z wypełniaczami nanocelulozowymi**

mgr inż. Daria Katarzyna Zielińska

Promotor: dr hab. inż. Sławomir Borysiak, prof. PP
Promotor pomocniczy: dr inż. Przemysław Bartczak

Poznań 2025

*Szczególne wyrazy wdzięczności oraz podziękowania kieruję do mojego Promotora,
Pana **dr. hab. inż. Sławomira Borysiaka, prof. PP**,
za nieocenione wsparcie, nieustającą motywację oraz merytoryczne wskazówki,
które towarzyszyły w naszej wieloletniej współpracy.
Dziękuję za inspirujące rozmowy oraz cierpliwość, a także za okazaną wyrozumiałość.*

Dziękuję za zaufanie. To dzięki Panu jestem „tu” w swojej naukowej przygodzie.

*Dziękuję mojemu Promotorowi pomocniczemu,
dr. inż. Przemysławowi Bartczakowi,
za cenne uwagi, merytoryczne wsparcie oraz życzliwość,
jakiej doświadczyłam w trakcie realizacji pracy doktorskiej.*

*Podziękowania kieruję także do **współautorów publikacji** za współpracę,
wniesiony wkład merytoryczny oraz życzliwą atmosferę towarzyszącą podczas realizacji
wspólnych projektów badawczych.*

*Serdecznie dziękuję wszystkim **Współpracownikom z Zakładu Polimerów**, a w szczególności
dr. hab. inż. Dominikowi Paukście, prof. PP,
dr inż. Aleksandrze Grząbce – Zasadyńskiej,
dr inż. Majce Odalanowskiej,
dr. Janowi Urbaniakowi,
mgr inż. Joannie Szymańskiej,
mgr inż. Dorocie Tomczak.*

*Cieszę się, że mogłam pracować w tak inspirującym i pomocnym Zespole
– Wasza obecność uczyniła tę drogę znacznie przyjemniejszą.*

*Z całego serca dziękuję moim Najbliższym
– Mamie Katarzynie, Tacie Dariuszowi oraz Bratu Michałowi –
za miłość, zrozumienie, nieustające wsparcie i wiarę we mnie podczas realizacji moich
naukowych marzeń. Wasza obecność i otucha miały dla mnie ogromne znaczenie i dodawały
sił w trudniejszych momentach tej drogi.*

*Dziękuję Maćkowi za to, że byłeś i jesteś przy mnie. Za ogrom miłości, cierpliwość
i niewyczerpane wsparcie w trudnych chwilach i wiarę, nawet wtedy,
gdy sama w siebie wątpiłam.
Dziękuję za to, że nigdy nie pozwoliłeś mi się poddać.*

SPIS TREŚCI

SPIS SKRÓTÓW I OZNACZEŃ	7
WYKAZ PUBLIKACJI WYBRANYCH JAKO PODSTAWA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	8
1. STRESZCZENIE	11
2. ABSTRACT	13
3. WPROWADZENIE TEORETYCZNE	15
3.1 POLIMEROWE MATERIAŁY OPAKOWANIOWE	17
3.2 CELULOZA	20
3.3 NANOCELULOZA	23
3.3.1 MECHANICZNE METODY OTRZYMYWANIA NANOCELULOZY	27
3.3.2 CHEMICZNE METODY OTRZYMYWANIA NANOCELULOZY	28
3.3.3 ENZYMATYCZNE METODY OTRZYMYWANIA NANOCELULOZY	31
3.3.4 FUNKCJONALIZACJA CELULOZY	39
3.4 KOMPOZYTY POLIPROPYLENU Z CELULOZĄ	42
4. HIPOTEZA BADAWCZA I CELE PRACY	55
HIPOTEZA BADAWCZA	55
CELE PRACY	55
5. ZAKRES PRAC	56
5.1 PIERWSZY NURT BADAWCZY	57
5.2 DRUGI NURT BADAWCZY	57
5.3 TRZECI NURT BADAWCZY	57
6. OMÓWIENIE DOROBKU NAUKOWEGO BĘDĄCEGO PODSTAWĄ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	60
6.1 ENZYMATYCZNY PROCES OTRZYMYWANIA NANOCELULOZY (PIERWSZY NURT BADAWCZY)	60
6.1.1 BADANIA WSTĘPNE DOTYCZĄCE KONTROLOWANEGO PROCESU ENZYMATYCZNEGO	61
6.1.2 OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ NAD OTRZYMYWANIEM NANOMETRYCZNEJ CELULOZY W REAKCJI HYDROLIZY ENZYMATYCZNEJ	65
6.2 OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH Z NAPEŁNIACZAMI NANOCELULOZOWYMI ORAZ UKŁADAMI HYBRYDOWYMI (DRUGI NURT BADAWCZY)	75
6.3 OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH O POLEPSZONYCH WŁAŚCIWOŚCIACH BARIEROWYCH I ZWIĘKSZONEJ ODPORNOŚCI NA DROBNOUSTROJĘ (TRZECI NURT BADAWCZY)	89
7. PODSUMOWANIE ORAZ WNIOSKI	98
8. BIBLIOGRAFIA	101
9. WYKAZ	116
9.1 SPIS RYSUNKÓW	116
9.2 SPIS TABEL	117
10. AKTYWNOŚĆ NAUKOWA	118
10.1 PUBLIKACJE NAUKOWE	118
10.2 ROZDZIAŁY W MONOGRAFIACH NAUKOWYCH	119
10.3 UDZIAŁ W KONFERENCJACH MIĘDZYNARODOWYCH	120
WYSTĄPIENIA USTNE	120
WYSTĄPIENIA POSTEROWE	120
10.4 UDZIAŁ W KONFERENCJACH KRAJOWYCH	120
WYSTĄPIENIA USTNE	120
WYSTĄPIENIA POSTEROWE	121
10.5 PROJEKTY NAUKOWE	122
10.6 STAŻE	122

10.7 NAGRODY	122
10.8 AKTYWNOŚĆ W ZAKRESIE POPULARYZACJI NAUKI	123
11. KOPIE ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	124
PUBLIKACJA P1	125
PUBLIKACJA P2	152
PUBLIKACJA P3	164
PUBLIKACJA P4	182
PUBLIKACJA P5	204
PUBLIKACJA P6	221
12. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW	241

SPIS SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

	Organizacja Narodów		
FAO	Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa	NC	Nanoceluloza
AR	Żywica akrylowa	NCC	Celuloza nanokrystaliczna
ASA	Bezwodnik alkenylobursztynowy	NFC	Celuloza nanofibrylowana
BC	Celuloza bakteryjna	PA	Poliamid
BET	Metoda Brunauera-Emmeta Tellera	PCL	Polikaprolakton
BGL	β -glukozydaza	PdI	Polidispersyjność
CAGR	Średnioroczny wskaźnik wzrostu	PE	Polietylen
CBH	Celobiohydrolaza	PET	Poli(tereftalan etylenu)
CBM	Moduł wiążący węglowodany	PLA	Poli(kwas mlekowy)
CD	Domena katalityczna	PLM	Mikroskopia interferencyjno- polaryzacyjna
CDH	Dehydrogenaza celobiozowa	P_{MEIN}	Punkty ministerialne
CMC	Celuloza mikrokryształiczna	PMO	Monooksygenaza polisacharydów
CMF	Celuloza mikrofibrylarna	POE	Elastomer poliolefinowy
CNC	Nanokryształy celulozy	PP	Polipropylen
CNF	Nanofibryle celulozy	PR	Polirotaksan
CNW	Celuloza nanowhiskers	PS	Polistyren
CSA	Kanadyjskie Stowarzyszenie Normalizacyjne	PVA-co-PE	Kopolimer poli(alkoholu winyłowego) i polietylenu
DLS	Dynamiczne rozpraszanie światła	PVC	Poli(chlorek winylu)
E	Moduł Younga	PVDC	Poli(chlorek winylidenu)
EDS	Spektroskopia dyspersji energii	RH	Wilgotność względna
EG	Endoglukanaza	R_m	Wytrzymałość na rozciąganie
EVA	Kopolimer etylenu i octanu winylu	SEM	Skaningowa mikroskopia elektronowa
EVOH	Kopolimer alkoholu winylowego i etylenu	t_{0,5}	Czas połówkowy procesu krystalizacji
ε_b	Wydłużenie przy zerwaniu	Stowarzyszenie Technicznego Przemysłu Celulozowego i Papierniczego	
FTIR	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera	T_c	Temperatura krystalizacji
HDPE	Polietylen o wysokiej gęstości	TCL	Warstwa transkryształiczna
HPLC-RI	Wysokosprawna chromatografia cieczowa z detektorem refraktometrycznym	TEMPO	2,2,6,6-tetrametylo-1- oksopiperidyna
IF	Impact Factor	TGA	Termogravimetria
ILs	Ciecze jonowe	Kompozyty polimerowe zawierające napelniacze lignocelulozowe	
IS	Udarność	X_c	Stopień krystaliczności
ISO	Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna	XPS	Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X
k_β	Zawartość odmiany polimorficznej β polipropylenu	XRAYAN	Rentgenowska analiza fazowa
L/D	Współczynnik kształtu	XRD	Dyfrakcja rentgenowska
PP-g-MAH	Polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym		
MMT	Montmorylonit		

WYKAZ PUBLIKACJI WYBRANYCH JAKO PODSTAWA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

W nawiązaniu do *Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 Nr 65 poz. 595)* - 2. Rozprawa doktorska może mieć formę maszynopisu książki, książki wydanej lub spójnego tematycznie zbioru rozdziałów w książkach wydanych, spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopiśmie naukowych, określonych przez ministra właściwego do spraw nauki na podstawie przepisów dotyczących finansowania nauki (...) w tabeli 1 przedstawiono sześć publikacji naukowych stanowiących monotematyczny cykl artykułów naukowych z zakresu prezentowanej tematyki rozprawy doktorskiej.

Tabela 1. Publikacje naukowe wchodzące w skład monotematycznego cyklu rozprawy doktorskiej.

Symbol	Publikacja	IF**	5-letni IF***	P _{MEIN}
P1	Zielińska Daria , Szentner Kinga, Waśkiewicz Agnieszka, Borysiak Sławomir*. <i>Production of nanocellulose by enzymatic treatment for application in polymer composites</i> , Materials, 2021, 14(9), 2124-1 – 2124-26. DOI: 10.3390/ma14092124.			
	Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań we współpracy z promotorem, zaplanowaniu metodologii badawczej, przeprowadzeniu prac badawczych związanych z hydrolizą enzymatyczną materiałów celulozowych oraz charakterystyka ich właściwości strukturalnych (XRD) i fizykochemicznych (analiza wyników DLS i HPLC-RI), przeprowadzeniu procesów otrzymywania materiałów kompozytowych technikami wytłaczania i wtryskiwania oraz charakterystyce wytworzonych kompozytów z wykorzystaniem techniki dyfraktometrycznej (XRD), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), mikroskopii interferencyjno-polaryzacyjnej wyposażonej w przystawkę grzewczą (PLM) oraz przeprowadzeniu badań mechanicznych, współudziale w dyskusji i interpretacji wyników, redakcji manuskryptu, wykonaniu oprawy graficznej, współredagowaniu odpowiedzi dla recenzentów.	3,748	3,400	140
P2	Zielińska Daria , Rydzkowski Tomasz, Thakur Vijay Kumar, Borysiak Sławomir*. <i>Enzymatic engineering of nanometric cellulose for sustainable polypropylene nanocomposites</i> , Industrial Crops and Products, 2021, 161, 113188-1 – 113188-11. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.113188.	6,449	5,700	200
	Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań we współpracy z promotorem, zaplanowaniu metodologii badawczej, przeprowadzeniu prac badawczych związanych z hydrolizą enzymatyczną materiałów celulozowych oraz charakterystyka wydajności kontrolowanej biokonwersji (HPLC-RI), właściwości strukturalnych (XRD)			

	i dyspersyjnych (DLS) nanoceluloz, przeprowadzeniu procesów otrzymywania materiałów kompozytowych techniką wtryskiwania oraz charakterystyce wytworzonych kompozytów z wykorzystaniem metody dyfraktometrycznej (XRD), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), mikroskopii interferencyjno-polaryzacyjnej wyposażonej w przystawkę grzewczą (PLM) oraz wykonaniu badań mechanicznych, współudziale w dyskusji i interpretacji wyników, redakcji manuskryptu, wykonaniu oprawy graficznej, współredagowaniu odpowiedzi dla recenzentów.			
	Zielińska Daria, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna*, Bula Karol, Jesionowski Teofil, Borysiak Sławomir*. <i>TiO₂/nanocellulose hybrids as functional additives for advanced polypropylene nanocomposites</i>, Industrial Crops and Products, 2022, 176, 114314-1 – 114314-17. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114314.			
P3	Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań we współpracy z promotorem, zaplanowaniu metodologii badawczej, przeprowadzeniu prac badawczych związanych z hydrolizą enzymatyczną materiałów celulozowych oraz charakterystyka strukturalna (XRD) nanoceluloz i napelniaczy hybrydowych, przeprowadzeniu charakterystyki wytworzonych kompozytów z wykorzystaniem metody termogravimetrycznej (TGA), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), analiz dyfraktometrycznych (XRD), mikroskopii interferencyjno-polaryzacyjnej wyposażonej w przystawkę grzewczą (PLM) oraz przeprowadzeniu badań definiujących właściwości mechaniczne, współudziale w dyskusji i interpretacji wyników, redakcji manuskryptu, wykonaniu oprawy graficznej, współredagowaniu odpowiedzi dla recenzentów.	5,900	5,700	200
	Zielińska Daria, Skrzypczak[†] Andrzej, Peplińska Barbara, Borysiak Sławomir*. <i>Nanocellulose-based polymer composites functionalized with new gemini ionic liquids</i>, International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(24), 15807-1 – 15807-21. DOI: 10.3390/ijms232415807.			
P4	Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań we współpracy z promotorem, zaplanowaniu metodologii badawczej, przeprowadzeniu prac badawczych związanych z hydrolizą enzymatyczną materiałów celulozowych oraz ich funkcjonalizacji z wykorzystaniem dimerycznych cieczy jonowych wraz z opisem metodyki, charakterystyka strukturalna (XRD), dyspersyjna (DLS) oraz FTIR nanoceluloz wraz z opisem otrzymanych wyników (w tym analiz morfologicznych (SEM)), przeprowadzeniu procesów otrzymywania materiałów kompozytowych technikami wtryskiwania i wytłaczania oraz charakterystyce fizykochemicznej wytworzonych kompozytów z wykorzystaniem metod XRD, DSC, PLM i mechanicznych, współudziale w dyskusji i interpretacji wyników, redakcji	5,600	5,600	140

	manuskryptu, wykonaniu oprawy graficznej, współredagowaniu odpowiedzi dla recenzentów.			
	Zielińska Daria, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna*, Bula Karol, Peplińska Barbara, Jesionowski Teofil, Borysiak Sławomir*. <i>Advanced nanocellulose hybrid fillers for sustainable polypropylene biomaterials with enhanced oxygen barrier properties</i>, Applied Materials Today, 2023, 34, 101897-1 – 101897-16. DOI: 10.1016/j.apmt.2023.101897.			
P5	Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań we współpracy z promotorem, zaplanowaniu metodologii badawczej, przeprowadzeniu prac badawczych związanych z hydrolizą enzymatyczną materiałów celulozowych oraz charakterystyka strukturalna (XRD) nanoceluloz i układów hybrydowych, oprawie graficznej pomiarów XPS, przeprowadzeniu badań dyfraktometrycznych (XRD) oraz fizykochemicznych (PLM, DSC) i mechanicznych kompozytów polimerowych, omówieniu i opisie badań barierowych oraz SEM, współudziale w dyskusji i interpretacji wyników, redakcji manuskryptu, wykonaniu oprawy graficznej, współredagowaniu odpowiedzi dla recenzentów.	8,300	7,800	140
	Zielińska Daria*, Wyrwas Bogdan, Ławniczak Łukasz, Borysiak Sławomir. <i>Nanocellulose-polypropylene composites with novel antimicrobial complex salt</i>, Polymer Composites, 2025, 46(3), 2447 – 2465. DOI: 10.1002/pc.29116.			
P6	Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań we współpracy z promotorem, zaplanowaniu metodologii badawczej, przeprowadzeniu prac badawczych związanych z hydrolizą enzymatyczną materiałów celulozowych, charakterystyka strukturalna (XRD) i dyspersyjna (DLS) nanoceluloz i soli zespolonej, interpretacji wyników SEM, przeprowadzeniu procesów otrzymywania materiałów kompozytowych technikami wtryskiwania i wytłaczania, charakterystyka kompozytów polimerowych z wykorzystaniem metod XRD, TGA, DSC, PLM oraz SEM, przeprowadzeniu badań mechanicznych, współudziale w dyskusji i interpretacji wyników, redakcji manuskryptu, wykonaniu oprawy graficznej, współredagowaniu odpowiedzi dla recenzentów, pełnieniu roli autora korespondencyjnego.	4,800	3,900	70
Suma		34,797	32,100	890

* – autor korespondencyjny; ** – IF w roku opublikowania artykułu; *** – stan na 2023 rok

1. STRESZCZENIE

Tematyka niniejszej dysertacji doktorskiej dotyczy wytwarzania zaawansowanych materiałów polimerowych mogących znaleźć zastosowanie w przemyśle opakowaniowym. Istotnymi aspektami, które należy uwzględnić podczas projektowania opakowań jest zapewnienie dużej barierowości na tlen i parę wodną, jak również wysokiej odporności przeciwdrobnoustrojowej na bakterie i grzyby, co jest konieczne do utrzymania świeżości, smaku i kolorów produktów spożywczych oraz wydłużenia czasu ich przechowywania. Dodatkowo, materiały opakowaniowe powinny charakteryzować się dużą wytrzymałością mechaniczną niezbędną podczas transportu, jak również magazynowania. Należy również podkreślić ważny element, jakim jest zapewnienie dużej elastyczności, co może zwiększyć asortyment otrzymywanych produktów, m.in. poprzez zastosowanie techniki termoformowania. Obecnie uzyskanie materiałów opakowaniowych zapewniających powyższe aspekty jest realizowane poprzez wytwarzanie folii wielowarstwowych, aczkolwiek tego typu układy charakteryzują się trudnościami podczas przetwórstwa oraz stosowania recyklingu materiałowego. Innym rozwiązaniem jest wykorzystanie napełniaczy mineralnych, które charakteryzują się tendencją do agregacji w matrycy polimerowej. Przedmiotem szczególnego zainteresowania w ostatnich kilkunastu latach są materiały o cechach proekologicznych, w których napełniacze wytworzone są z surowców odnawialnych, w szczególności celulozowe. Głównym wyzwaniem naukowym w ramach realizowanej pracy było opracowanie metody wytwarzania napełniaczy celulozowych o rozmiarach nanometrycznych, które mogą być zastosowane do otrzymania materiałów kompozytowych o wielofunkcyjnych właściwościach, m.in. odporności na działanie drobnoustrojów, promieniowania UV, zwiększonej barierowości na parę wodną i tlen, jak również dużej elastyczności.

Praca doktorska stanowi spójny, monotematyczny cykl badawczy uwzględniający omówienie sześciu publikacji naukowych (P1–P6) opublikowanych w międzynarodowych czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania. Głównym celem pracy było otrzymanie kompozytów polimerowych zawierających celulozę nanometryczną o polepszonych cechach wytrzymałościowych i właściwościach barierowych, jak również o zwiększonej odporności na działanie mikroorganizmów.

Praca była realizowana w **trzech nurtach badawczych**. W ramach **pierwszego nurtu** prowadzono badania nad procesem enzymatycznym otrzymywania celulozy o rozmiarach nanometrycznych poprzez dobór odpowiedniego rodzaju celulozowego surowca wyjściowego, typu enzymów celulolitycznych (*Trichoderma reesei* i *Aspergillus sp.*) oraz czasu prowadzonej reakcji kontrolowanej biokonwersji. Przeprowadzono również funkcjonalizację nanonapełniacza celulozowego z użyciem zaprojektowanych oraz zsyntezowanych cieczy jonowych typu gemini, co zapewniło utworzenie stabilnej struktury przestrzennej pomiędzy nanocząstkami polisacharydów i ograniczyło tworzenie agregatów. Ponadto scharakteryzowano właściwości strukturalne oraz dyspersyjno-morfologiczne otrzymanych napełniaczy celulozowych. Przeprowadzone badania wykazały, że zaproponowana metoda enzymatycznej hydrolizy celulozy jest skuteczną techniką otrzymywania nanocelulozy. Określono istotną zależność, dotychczas nienotowaną, pomiędzy strukturą nadmolekularną celulozy

mikrometrycznej a efektywnością procesu hydrolizy enzymatycznej i zawartością otrzymanych cząstek celulozy o rozmiarze nanometrycznym, jak również cukrów prostych.

W ramach **drugiego nurtu** badawczego prowadzono prace nad otrzymywaniem i charakterystyką struktury nadmolekularnej, przemian fazowych, właściwości fizykochemicznych i użytkowych polimerowych materiałów kompozytowych z napełniaczami nanocelulozowymi. Dodatkowo zsyntezowano napełniacze hybrydowe nanoceluloza-tlenek metalu oraz przeprowadzono weryfikację możliwości ich zastosowania jako napełniaczy osnowy polipropylenowej. Po raz pierwszy opisano zależność pomiędzy strukturą i parametrami dyspersyjno-morfologicznymi nanonapełniaczy celulozowych otrzymanych w wyniku kontrolowanej reakcji enzymatycznej, jak również po procesie funkcjonalizacji a kształtowaniem struktury nadcząsteczkowej i właściwościami użytkowymi kompozytów polimerowych. Istotnym osiągnięciem było zdefiniowanie wpływu odmian polimorficznych matrycy polimerowej otrzymywanych w warunkach procesowych, jak również aktywności nukleacyjnej napełniaczy nanocelulozowych oraz hybrydowych na parametry wytrzymałościowe, w szczególności elastyczność materiałów kompozytowych.

W ramach **trzeciego nurtu** realizowano prace nad otrzymaniem polipropylenowych układów kompozytowych zawierających napełniacze hybrydowe nanoceluloza-tlenek (tlenki) metali oraz układy nanoceluloza z dodatkiem soli cynkowo-amonowych. Przeprowadzono także charakterystykę strukturalną i dyspersyjno-morfologiczną napełniaczy hybrydowych, jak również scharakteryzowano otrzymane kompozyty polimerowe oraz określono ich właściwości funkcjonalne, tj. barierowość i odporność przeciwdrobnoustrojową. Zastosowanie napełniaczy hybrydowych było odpowiedzialne za otrzymanie kompozytów polimerowych o poprawionych właściwościach barierowych na tlen i parę wodną, przy jednoczesnym uzyskaniu doskonałych cech wytrzymałościowych, w szczególności bardzo dużej elastyczności. Efektem prac badawczych jest również znalezienie zależności pomiędzy właściwościami barierowymi i cechami wytrzymałościowymi kompozytów zawierających napełniacze hybrydowe a strukturą nadmolekularną, w tym kształtowanie odpowiednich odmian polimorficznych osnowy polipropylenowej. Ponadto stwierdzono, że dodatek układów nanoceluloza-sól cynkowo-amonowa w kompozytach przyczynia się do nadania im właściwości przeciwdrobnoustrojowych względem bakterii i grzybów oraz korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne.

Warto podkreślić, że uzyskane wyniki w dysertacji doktorskiej charakteryzują się znaczącym potencjałem aplikacyjnym, w szczególności mogących mieć zastosowanie podczas otrzymania „inteligentnego” materiału opakowaniowego o zwiększonych właściwościach zarówno barierowych, przeciwdrobnoustrojowych, jak i mechanicznych, co może skutkować wydłużeniem okresu przydatności do spożycia produktów spożywczych. Jednocześnie, zaprezentowany proces otrzymywania innowacyjnych materiałów kompozytowych jest doskonałym przykładem zrównoważonych technologii projektowania opakowań o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych, gwarantując możliwość dalszego ich przetwarzania poprzez recykling materiałowy.

2. ABSTRACT

The subject of this doctoral dissertation concerns the manufacture of advanced polymeric materials that can find application in the packaging industry. Important aspects to be taken into account when designing packaging materials are the provision of high barrier properties to oxygen and water vapor, as well as high antimicrobial resistance to bacteria and fungi, which is necessary to maintain the freshness, flavor and color of food products and extend their shelf life. In addition, packaging materials should be characterized by high mechanical strength necessary during transportation, as well as during storage. It is also important to emphasize the important element of providing a high degree of flexibility, which can increase the range of products obtained, including through the use of thermoforming techniques. Currently, obtaining packaging materials that ensure the above aspects is realized by producing multilayer films, although this type of arrangement is characterized by difficulties during processing and the use of material recycling. Another solution is the use of mineral fillers, which have a tendency to aggregate in the polymer matrix. The object of particular interest in the last several years are materials with pro-environmental characteristics, in which the fillers are made from renewable raw materials, in particular cellulosic. The main scientific challenge of the ongoing work was to develop a method for the production of nanometric cellulose fillers that can be used to obtain composite materials with multifunctional properties, including microbial resistance, UV radiation, enhanced water vapor and oxygen barrier properties, as well as high flexibility.

The dissertation is a coherent monothematic research series including discussion of six scientific publications (**P1-P6**) published in international high-impact journals. The main objective of the work was to obtain polymer composites containing nanometric cellulose with improved strength characteristics and barrier properties, as well as enhanced resistance to microorganisms.

The work was carried out in **three research streams**. Within the framework of the **first strand**, research was carried out on the enzymatic process of obtaining nanometric cellulose by selecting the appropriate type of cellulosic material, the type of cellulolytic enzymes (*Trichoderma reesei* and *Aspergillus sp.*) and the time of the controlled bioconversion reaction carried out. Functionalization of the cellulose nanofiller was also carried out using designed and synthesized gemini ionic liquids, which ensured the formation of a stable spatial structure between polysaccharide nanoparticles and reduced the formation of aggregates. In addition, the structural and dispersion-morphological properties of the obtained cellulose fillers were characterized. The conducted studies showed that the proposed method of enzymatic hydrolysis of cellulose is an effective technique for obtaining nanocellulose. A significant relationship, not described yet, was determined between the supermolecular structure of micrometric cellulose and the efficiency of the enzymatic hydrolysis process and the content of the obtained nanometric cellulose particles, as well as simple sugars.

Within the framework of the **second research stream**, work was carried out on the preparation and characterization of the supermolecular structure, phase transformations, physicochemical and functional properties of polymeric composite

materials with nanocellulose fillers. In addition, nanocellulose-metal oxide hybrid fillers were synthesized and the possibility of their use as fillers for polypropylene matrix was verified. For the first time, the relationship between the structure and dispersion-morphological parameters of cellulose nanofillers obtained by controlled enzymatic reaction, as well as after functionalization, and the formation of supermolecular structure and performance properties of polymer composites was described. An important achievement was the definition of the influence of polymorphic varieties of the polymer matrix obtained under process conditions, as well as the nucleation activity of nanocellulose and hybrid fillers on the strength parameters, in particular, the elasticity of composite materials.

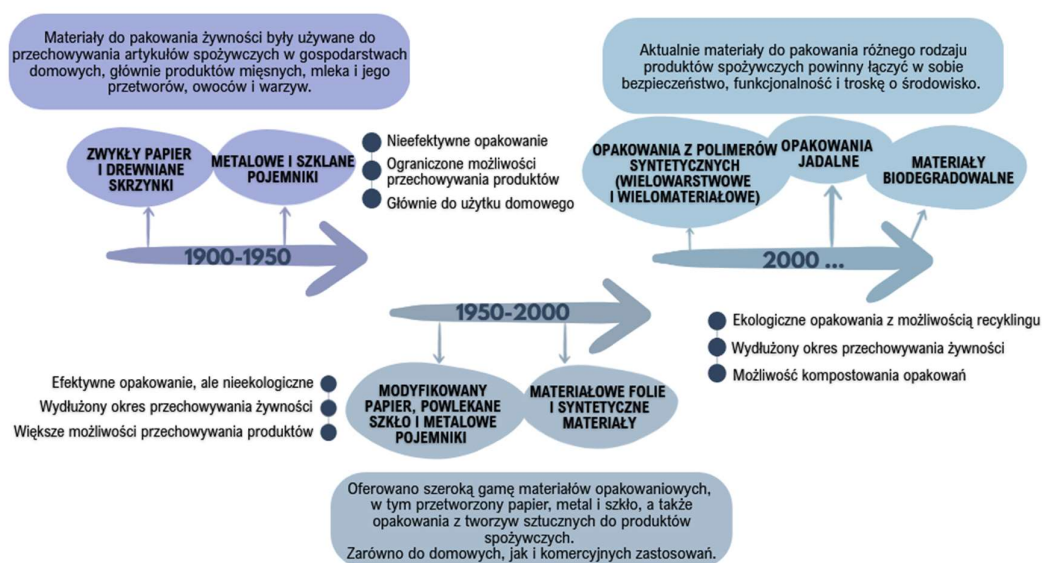
Within the framework of the **third stream**, work was carried out on obtaining polypropylene composite systems containing nanocellulose-metal oxide (oxides) hybrid fillers and nanocellulose systems with the addition of zinc-ammonium salts. Structural and dispersion-morphological characterization of the hybrid fillers was also carried out, as well as characterization of the obtained polymer composites and determination of their functional properties i.e. barrier and antimicrobial resistance. The use of hybrid fillers was responsible for obtaining polymer composites with improved barrier properties to oxygen and water vapor, while obtaining excellent strength characteristics, in particular, very high elasticity. The research work also resulted in finding a relationship between the barrier properties and strength characteristics of composites containing hybrid fillers and supermolecular structure, including the formation of appropriate polymorphic varieties of polypropylene matrix. In addition, it was found that the addition of nanocellulose-zinc-ammonium salt systems in the composites contributes to giving them antimicrobial properties against bacteria and fungi, and has a favorable effect on mechanical properties.

It is worth noting that the results obtained in the doctoral dissertation are characterized by significant application potential, in particular, they can be applied in obtaining a “smart” packaging material with enhanced barrier, antimicrobial, as well as mechanical properties, which can result in the extension of the shelf life of food products. At the same time, the presented process of obtaining innovative composite materials is an excellent example of sustainable technologies for designing packaging with antimicrobial properties, guaranteeing the possibility of further processing through material recycling.

3. WPROWADZENIE TEORETYCZNE

Przemysł opakowań z tworzyw sztucznych jest jednym z największych i najszybciej rozwijających się na świecie, a materiały te charakteryzują się łatwą dostępnością oraz niskimi kosztami produkcji. Według danych z 2021 roku ponad 40% tworzyw sztucznych produkowanych jest w celu zastosowania ich do przechowywania żywności¹, ale jednak nieodpowiednia utylizacja tego materiału może powodować niebezpieczne zanieczyszczenia środowiska oraz ekosystemu. Problemy te, wraz ze wzrastającą świadomością ekologiczną społeczeństwa, stanowią główny impuls do wprowadzania zmian w dynamicznie rozwijającym się przemyśle opakowaniowym.

Na przestrzeni ostatniego wieku wytwarzano różne typy materiałów opakowaniowych, poczynając od drewnianych skrzyń po folie jednorazowe. Dlatego też, aby dobrze zobrazować zmiany, jakie nastąpiły na przestrzeni lat w przemyśle opakowaniowym, a w szczególności w trendach dotyczących pakowania żywności oraz w ograniczeniach i zaletach stosowanych materiałów, na rysunku 1 przedstawiono przegląd opakowań produktów spożywczych.



Rysunek 1. Przegląd materiałów opakowaniowych stosowanych do produktów spożywczych²

Aktualnie do produkcji opakowań stosowane są głównie polimery syntetyczne, takie jak polistyren (z ang. *polystyrene*, *PS*), polietylen (z ang. *polyethylene*, *PE*), poli(chlorek winylu) (z ang. *polyvinyl chloride*, *PVC*) i poli(tereftalan etylenu) (z ang. *polyethylene terephthalate*, *PET*) oraz biodegradowalne tworzywa – poli(kwas mlekowy) (z ang. *polylactic acid*, *PLA*) czy polikaprolakton (z ang. *polycaprolactone*, *PCL*). Najczęściej jednak, w przemyśle opakowaniowym, wykorzystuje się polipropylen (z ang. *polypropylene*, *PP*)^{3,4}. Jego popularność wynika z korzystnych właściwości, takich jak mała masa, wysoka wytrzymałość mechaniczna, ale również ze względu

na jego atrakcyjną cenę oraz dostępność. Dzięki temu znajduje szerokie zastosowanie w produkcji nie tylko opakowań, ale także folii, pojemników czy włókien.

W 2024 roku globalna produkcja PP wyniosła około 70 milionów ton, z prognozowanym wzrostem do 111 milionów ton do 2035 roku. Odpowiada to średniorocznemu wskaźnikowi wzrostu (CAGR) na poziomie 4,44%⁵. Zgodnie z założeniami Europejskiego Zielonego Ładu, mającego na celu osiągnięcie neutralności klimatycznej do 2050 roku, kluczowym kierunkiem rozwoju rynku opakowań jest projektowanie zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju oraz uwzględnienie możliwości recyklingu. Na podstawie danych raportu Deloitte Canada z 2016 roku tylko 9% odpadów z tworzyw sztucznych zostało poddanych recyklingowi, a pozostałe 91% trafiło na składowiska, zostało spalone lub zaśmiecone w środowisku⁶. Ponadto na uwagę zasługuje fakt, że według danych Organizacji FAO z 2019 roku wobec niewłaściwego przechowywania produktów spożywczych marnowane jest około 14% światowej produkcji żywności, co wpływa bezpośrednio na emisję gazów cieplarnianych⁷ przyczyniając się do problemów środowiskowych, ale również do trudności gospodarczych i społecznych.

Jednym z rozwiązań przedstawionych problemów, z jakimi aktualnie mierzy się środowisko przemysłowe, ale także każdy z nas, jest zastosowanie innowacyjnych dodatków pochodzenia naturalnego (w tym również w skali nanometrycznej) wspomagających właściwości fizykochemiczne materiałów opakowaniowych, ale również poprawiających ich barierowość względem tlenu i pary wodnej. W szczególności materiały na bazie polimerów umożliwiają produkcję elastycznych opakowań o właściwościach „superbarierowych”, które mogą konkurować z materiałami szklanymi czy metalowymi. W efekcie nanokompozyty polimerowe uznawane są za obiecujący materiał opakowaniowy, ponieważ pozwalają na redukcję ilości stosowanego napelnacza w porównaniu do tradycyjnych dodatków modyfikujących, przy jednoczesnym zachowaniu wymaganych właściwości użytkowych oraz transparentności. Warto wspomnieć, że stosowanie odpowiednich materiałów opakowaniowych ma nieodłączną zaletę wobec wydłużenia okresu przydatności do spożycia produktów spożywanych poprzez większą wytrzymałość mechaniczną opakowań oraz ograniczenie wzrostu i rozprzestrzeniania się szkodliwych mikroorganizmów. Takie opakowania zdecydowanie ułatwiają konsumentom przechowywanie i transport, a co więcej, mogą zostać poddane recyklingowi materiałowemu, na co w dużej mierze kładzie się nacisk wobec projektowania innowacyjnych opakowań do żywności.

Przedstawione problemy i dane są niezwykle motywujące do podjęcia działań w kierunku otrzymania nowego materiału opakowaniowego powodującego wydłużenie czasu przechowywania żywności oraz zapewnienia jakości podczas transportu i dostaw, co będzie możliwe poprzez produkcję wysokobarierowych tworzyw o dużej wytrzymałości mechanicznej oraz aktywności przeciwdrobnoustrojowej wobec bakterii i grzybów.

3.1 POLIMEROWE MATERIAŁY OPAKOWANIOWE

Dynamicznie rozwijające się technologie wytwarzania funkcjonalnych oraz zaawansowanych materiałów polimerowych kładą nacisk na otrzymywanie produktów o konkretnych i unikatowych właściwościach. Do najważniejszych gałęzi przemysłu, w których stosowane są tworzywa sztuczne, należy branża opakowaniowa. Niezwykle istotne w kontekście projektowania proekologicznych opakowań do produktów żywnościowych jest uwzględnienie **parametru związanego z przepuszczalnością par i gazów**, głównie takich jak tlen i para wodna. Na uwagę należy mieć również to, że materiały opakowaniowe powinny charakteryzować się **wysoką odpornością przeciwdrobnoustrojową na bakterie i grzyby** przy jednoczesnym **zachowaniu wysokich parametrów wytrzymałościowych**. Opracowanie składu tworzywa charakteryzującego się doskonałymi właściwościami barierowymi, antybakteryjnymi oraz wytrzymałościowymi jest konieczne, do utrzymania świeżości, smaku i kolorów produktów spożywczych. Warto również wspomnieć, że zauważalny jest wzrost popytu ze strony konsumentów na żywność nieprzetworzoną, która jest bardziej narażona na niszczącą działalność mikroorganizmów powodujących degradację produktów spożywczych, aniżeli produkty przetworzone.

Uzyskanie materiału opakowaniowego o wysokich właściwościach barierowych na tlen i parę wodną, ale również o dobrej wytrzymałości mechanicznej oraz odporności przeciwdrobnoustrojowej jest tematem szeroko rozpatrywanym w środowisku naukowym oraz przemysłowym⁸⁻¹³. W kierunku otrzymania odpowiednich **właściwości barierowych** tworzywa, bardzo dobrze znane jest użycie **folii wielowarstwowych** składających się z trzech do siedmiu warstw materiału połączonych klejem lub innym materiałem polimerowym poprawiającym adhezję pomiędzy poszczególnymi warstwami opakowania^{14,15}. Głównie wykorzystywanymi polimerami do produkcji takich folii są polimery termoplastyczne, a w szczególności polietylen, polipropylen czy poli(tereftalan etylenu), które ze względu na swoją przystępność cenową, wszechstronność zastosowania, wytrzymałość mechaniczną, odporność chemiczną oraz dobre właściwości barierowe wobec wilgoci zdają się być idealnym materiałem w kierunku zastosowania go do żywności, aczkolwiek charakteryzują się wysoką przepuszczalnością tlenu oraz aromatu produktów spożywczych¹⁶. W związku z tym, często stosuje się dodatkowe funkcjonalne warstwy materiałów w postaci kopolimeru alkoholu winylowego i etylenu (z ang. *ethylene-vinyl alcohol*, *EVOH*), poliamidu (z ang. *polyamide*, *PA*), poli(chlorku winylidenu) (z ang. *polyvinylidene chloride*, *PVDC*) czy kopolimeru etylenu i octanu winylu (z ang. *ethylene-vinyl acetate*, *EVA*), ale sama konstrukcja opakowania wielowarstwowego jest uzależniona od integralności chemicznej, wymogów wytrzymałościowych, jak również końcowego zastosowania gotowego produktu. Przykładowe opakowanie w postaci folii wielowarstwowej zilustrowano na rysunku 2.



Rysunek 2. Budowa folii wielowarstwowej

Folie wielowarstwowe wyróżniają się lepszymi właściwościami użytkowymi w porównaniu do standardowych opakowań z tworzyw sztucznych. Szczególnie cenione są za wysoką barierowość wobec pary wodnej oraz gazów, takich jak tlen, dwutlenek węgla czy związki aromatyczne. Kluczowym atutem jest ich duża wytrzymałość mechaniczna¹⁷. Należy jednak zaznaczyć, że produkcja takich opakowań jest technologicznie bardzo złożona i kosztowna. Ponadto istnieją ograniczenia związane z minimalną grubością stosowanych folii^{18,19}, jak również utrudnienia dotyczące procesu recyklingu opakowań wielowarstwowych.

Innym rozwiązaniem w kierunku otrzymania opakowań termoplastycznych w przeznaczeniu do żywności może być zastosowanie **napelnaczy mineralnych** w postaci warstwowych glinokrzemianów^{20,21}. Materiały tworzywowe z montmorylonitem (z ang. *montmorillonite*, *MMT*) odznaczają się dobrymi właściwościami mechanicznymi, jak również barierowymi na gazy^{22–24} oraz wysoką stabilnością termiczną²⁵. Niestety ze względu na liczne wady tego materiału, wśród których można wyróżnić tendencję do agregacji cząstek napelnacza w matrycy²⁶, jego niski współczynnik kształtu, jak również niedostateczną odporność mikrobiologiczną oraz konieczność przeprowadzenia modyfikacji chemicznych²⁷, materiał ten nie jest idealnym rozwiązaniem w kierunku zastosowania go w tworzywach polimerowych.

Jak wspomniano wcześniej, materiały opakowaniowe z tworzyw sztucznych powinny charakteryzować się bardzo dobrymi właściwościami barierowymi, ale również niezwykle ważne jest, aby posiadały także **wysoką zdolność przeciwdrobnoustrojową wobec grzybów i bakterii**. Jest to istotny aspekt, ponieważ brak odpowiedniej ochrony, jest odpowiedzialny za powstawanie bakterii i grzybów w produktach spożywczych, co w konsekwencji prowadzić może do psucia żywności. Istnieją różne metody otrzymania tego typu materiałów o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych poczynając od zastosowania najczęściej stosowanych olejków eterycznych^{28–31}, cząstek metali^{32,33}, po bakteriocyny^{34–37}, liozyny^{38–40}, kwasy organiczne⁴¹ czy fungicydy^{42,43} w matrycach polimerowych. Niestety, stosowanie wspomnianych środków przeciwdrobnoustrojowych wiąże się z pewnymi ograniczeniami. Jednym z problemów jest niedostateczna dyspersja cząstek w matrycy polimerowej, co negatywnie wpływa

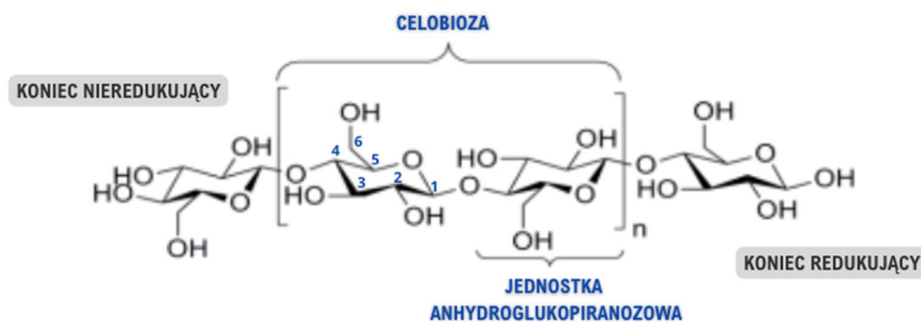
na właściwości wytrzymałościowe materiału^{44,45}. Dodatkowo, wiele z tych dodatków charakteryzuje się słabą rozpuszczalnością i dużą lotnością⁴⁶. Często towarzyszy im również intensywny aromat, który może pogarszać właściwości organoleptyczne zapakowanych produktów. Ponadto otrzymywane folie zazwyczaj wykazują działanie przeciwdrobnoustrojowe jedynie wobec jednego rodzaju mikroorganizmów, co znacznie ogranicza możliwości ich praktycznego zastosowania.

Oprócz wymienionych powyżej istotnych czynników charakterystycznych dla nowoczesnych opakowań, czyli wysokiej barierowości i zdolności przeciwdrobnoustrojowej, należy również uwzględnić parametr związany z zapewnieniem **odpowiednich cech wytrzymałościowych**. Jest to niezwykle ważne podczas transportu, jak również dalszego przechowywania i magazynowania opakowań zawierających produkty żywnościowe. Należy również podkreślić, że materiały polimerowe stosowane do produkcji opakowań powinny charakteryzować się odpowiednią elastycznością, co niezbędne jest podczas zastosowania ich w procesie termoformowania. Jednakże, podczas wprowadzania różnych dodatków modyfikujących do matrycy polimerowej, obserwuje się obniżenie elastyczności i zmniejszenie udarności, co może być pewnym ograniczeniem podczas wytwarzania opakowań. W literaturze opisanych jest wiele przykładów wprowadzania dodatków w celu poprawy właściwości barierowych oraz przeciwdrobnoustrojowych wobec bakterii oraz grzybów, aczkolwiek notuje się wiele trudności związanych agregacją cząstek napelnacza, małą dystrybucją cząstek w matrycy polimerowej, obniżeniem cech wytrzymałościowych, koniecznością stosowania modyfikacji chemicznych, czy również z dużym kosztem materiałów.

W konsekwencji, środowisko naukowe oraz przemysłowe szuka nowych rozwiązań mających na celu produkcję „inteligentnych”⁴⁷ lub „aktywnych” opakowań^{48,49} zawierających dodatkowe składniki w materiale, które oddziałują pozytywnie na żywność prowadząc do utrzymania jakości produktu spożywczego oraz wydłużenia jego okresu przydatności do spożycia. Alternatywą do przedstawionych rozwiązań w kierunku otrzymania innowacyjnego „inteligentnego opakowania” może być wykorzystanie naturalnych napelnaczy odnawialnych w matrycach polimerowych.

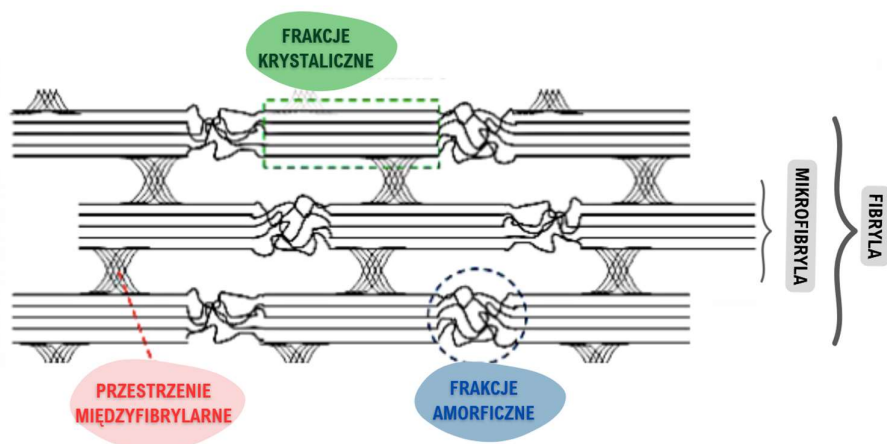
3.2 CELULOZA

Celuloza (z ang. *cellulose*), której struktura molekularna została zilustrowana na rysunku 3, jest naturalnie występującym w przyrodzie stabilnym, liniowym homopolimerem zbudowanym z pierścieniowych cząsteczek D-anhydroglukopiranozowych połączonych wiązaniami β -1-4-glikozydowymi⁵⁰, gdzie jeden koniec łańcucha celulozy jest zredukowany do hemiacetalu⁵¹, natomiast drugi – niezredukowany koniec, pozwala na wydłużenie łańcucha poprzez dodawanie nowych reszt glukozy na jego końcu⁵².



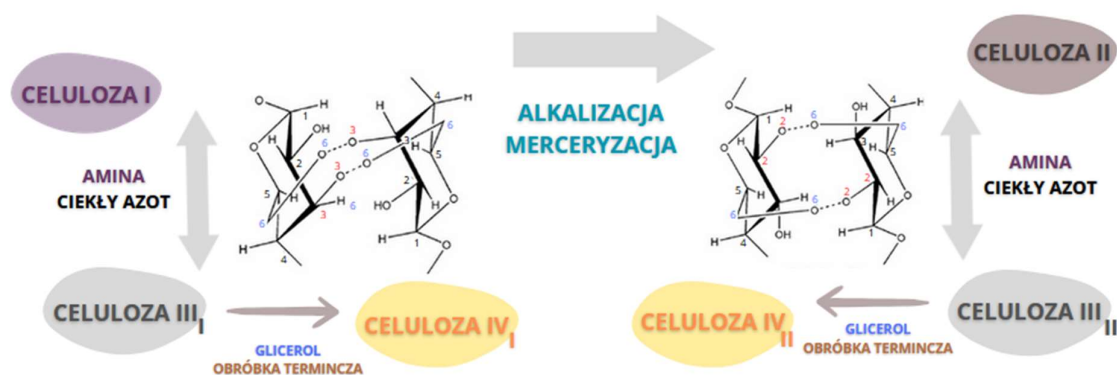
Rysunek 3. Struktura molekularna celulozy⁵³

Wzór ogólny celulozy można zapisać jako $(C_6H_{10}O_5)_{n=10000-12000}$ ⁵⁴. Jednostka anhydroglukopiranozy o konfiguracji krzesłkowej 4C_1 zbudowana jest z trzech grup hydroksylowych (-OH) generujących silne wiązania wodorowe mające tendencję do tworzenia wiązań między- i wewnątrzcząsteczkowych występujących we frakcjach krystalicznych włókien celulozowych (rys. 4), które odpowiedzialne są za właściwości wytrzymałościowe biopolimeru, w tym elastyczność i sztywność oraz jego rozpuszczalność^{54,55}. Ponadto uporządkowane obszary krystaliczne swoją wytrzymałość zawdzięczają także występującym siłom van der Waalsa⁵¹, siłom dyspersyjnym i przyciąganiu elektrostatycznemu, na które wpływa konformacja mikrofibrili⁵⁶. W celulozie wyróżnić można również frakcje amorficzne bardziej podatne na np. absorpcję związków chemicznych⁵⁷ oraz liczne puste przestrzenie międzyfibrilarnie, które biorą udział w procesie sorpcji wody czy pęcznienia polisacharydu⁵⁸. Obecność regionów amorficznych determinuje plastyczność oraz elastyczność materiału⁵⁵.



Rysunek 4. Schemat budowy celulozy⁵³

Biorąc pod uwagę orientację cząsteczek glukozy, występowanie wiązań wodorowych oraz rozmiar komórek elementarnych, a także przynależność do grupy krystalograficznej celulozy wyróżnić można cztery główne odmiany polimorficzne tego polisacharydu – typ I, II, III oraz IV⁵⁹, których otrzymywanie zilustrowano na rysunku 5.

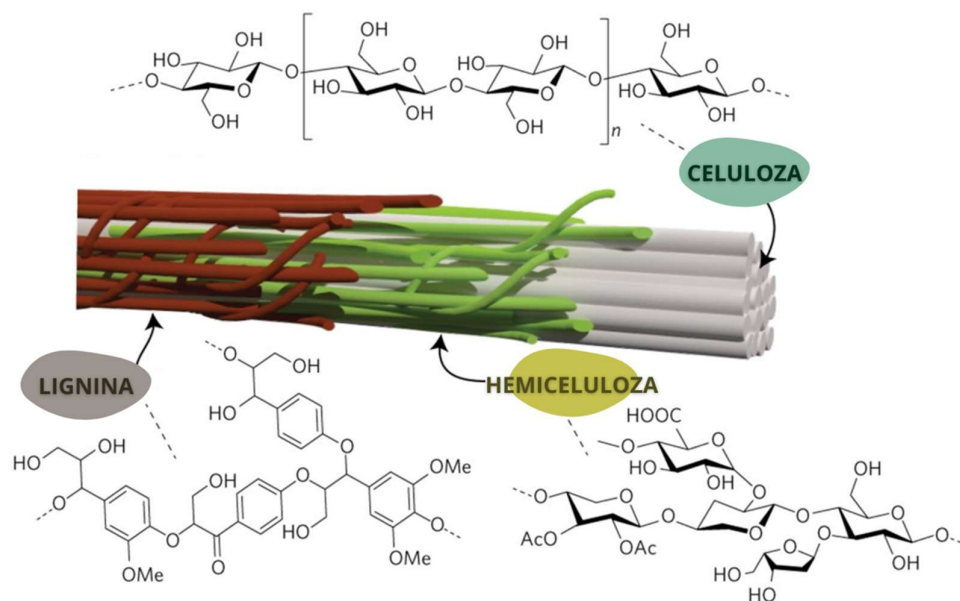


Rysunek 5. Odmiany polimorficzne celulozy⁵⁹

Pierwszy typ celulozy – celuloza I, określana również mianem celulozy „natywnej”, jest najczęściej występującym w przyrodzie nietrwałym termodynamicznie polimorfem celulozy. Celuloza I posiada w swojej budowie dwie odrębne fazy krystaliczne – Ia i Ib, których występowanie oraz zawartość uzależniona jest od pochodzenia celulozy. Odmiana Ia celulozy najczęściej produkowana jest przez algi i bakterie, natomiast odmianę Ib można znaleźć w roślinach wyższych⁵³. Kolejną odmianą jest celuloza typu II powstająca z celulozy „natywnej” na drodze alkalizacji bądź merceryzacji biopolimeru. Warto nadmienić, że proces ten jest nieodwracalny, co spowodowane jest większą stabilnością celulozy typu II⁵³, a dodatkowo, różnica we właściwościach celulozy I i II uzależniona jest od zmian w strukturze krystalicznej celuloz⁶⁰. Ponadto celuloza III otrzymywana jest poprzez odwracalną obróbkę chemiczną celulozy I (celuloza IIII) lub II (celuloza IIIII) z wykorzystaniem aminy lub ciekłego azotu⁵⁸,

a celuloza IV z podziałem na celulozę IV_I oraz celulozę IV_{II} (uważana za nieuporządkowaną odmianę celulozy „natywnej”) syntezowana jest na drodze reakcji kolejno celulozy III_I lub III_{II} z glicerolem w bardzo wysokich temperaturach⁶¹.

Celuloza jest jednym z głównych składników biomasy roślinnej⁶² (rys. 6), ale również wykazano jej obecność w grzybach, algach, bakteriach oraz jako składnik pancerzy niektórych zwierząt⁶³. Jej dostępność, ale również to, że jest surowcem odnawialnym, czyni ją niezwykle interesującym materiałem wielu prac badawczych.



Rysunek 6. Skład chemiczny biomasy roślinnej⁶⁴

3.3 NANOCELULOZA

Rosnąca liczba artykułów naukowych dotycząca celulozy o rozmiarach nanometrycznych potwierdza duże zainteresowanie, jak i aktualność danej tematyki. Nie jest to zaskoczeniem, ponieważ nanoceluloza charakteryzuje się dobrymi właściwościami chemicznymi, wysoką krystalicznością, ale również doskonałymi właściwościami mechanicznymi⁶⁵.

Przed rozpoczęciem szczegółowego omawiania tego działu niezwykle ważne jest zdefiniowanie terminu „*nanoceluloza*” (z ang. *nanocellulose*, *NC*), który według naukowców odnosi się do celulozowego materiału włóknistego, o co najmniej jednym wymiarze poniżej 100 nm^{66,67}. Nanoceluloza posiada bardzo interesujące właściwości poczynając od niskiej masy i gęstości, wysokiego współczynnika kształtu⁶⁸, hydrofilowości⁶⁹ oraz biokompatybilności⁷⁰, jak również charakteryzuje się bardzo dobrymi parametrami mechanicznymi takimi jak wysoka wytrzymałość na rozciąganie, sztywność i moduł sprężystości, który jest wyższy niż dla włókna Kevlarowego^{71,72}. Dodatkowo na uwagę zasługuje występowanie reaktywnych grup hydroksylowych zdolnych do reakcji funkcjonalizacji.

Otrzymanie nanocelulozy nie jest proste. Naukowcy są zgodni, że największą przeszkodą, która stoi na drodze w kierunku uzyskania „idealnej” nanocelulozy jest przetwarzalność celulozy, a w szczególności jej słaba podatność na większość rozpuszczalników organicznych, a także wodę⁷³. Jednakże stosując **różne metody produkcji tego nanometrycznego polisacharydu** możliwe jest wytworzenie materiału o zróżnicowanych właściwościach morfologicznych, strukturalnych, ale również wytrzymałościowych^{50,74,75}. Jednak i tutaj środowisko naukowe, ale również przemysł, mierzy się z licznymi problemami. Jednym z nich jest odpowiedni dobór techniki izolacji nanocelulozy, a jest to niestety niezwykle trudne, ponieważ w zależności od rodzaju zastosowanej metody możliwe jest uzyskanie różnego typu nanoceluloz. Ponadto otrzymany nanomateriał posiada wzmoczoną tendencję do agregacji i aglomeracji cząstek ze względu na ich dużą powierzchnię właściwą i występowanie silnych międzymolekularnych wiązań wodorowych, jak również odznacza się wysoką polidispersyjnością oraz hydrofilowością spowodowaną polarnym charakterem nanowłókien. Przedstawione cechy są ogromnym utrudnieniem w kierunku rozpatrywania potencjalnej aplikacji nanocelulozy w hydrofobowych matrycach polimerowych, przez co temat izolacji „idealnej” nanocelulozy jest jak najbardziej aktualny.

Istotne jest także sprecyzowanie nomenklatury podczas definiowania materiałów nanocelulozowych, co jest możliwe poprzez zastosowanie różnych kryteriów, np. ze względu na metodę otrzymywania, źródło pochodzenia, morfologię, rozmiar cząstek, właściwości fizykochemiczne, ale również jej krystaliczność. Jak wiadomo, środowisko naukowe nadal ma wątpliwości, co do poprawnego nazewnictwa nanoceluloz, a zgodnie z wytycznymi Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (z ang. *International Organization for Standardization*, *ISO*), Stowarzyszenia

Technicznego Przemysłu Celulozowego i Papierniczego (z ang. *Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI*) oraz Kanadyjskiego Stowarzyszenia Normalizacyjnego (z ang. *Canadian Standards Association, CSA*) **nanomateriały celulozowe** można podzielić na dwie kategorie: **nanoobiekty celulozowe** (z ang. *nano-objects*) oraz **materiały o nanostrukturze celulozowej** (z ang. *nano-structured cellulose*).

W pierwszej kategorii wyróżnić można **nanokryształy celulozy** (z ang. *cellulose nanocrystals, CNC*) i **nanofibryle celulozy** (z ang. *cellulose nanofibrils, CNF*), natomiast do drugiej zaliczana jest **celuloza mikrokryształiczna** (z ang. *cellulose microcrystal, CMC*), **celuloza mikrofibrylarna** (z ang. *cellulose microfibril, CMF*), **celuloza bakteryjna** (z ang. *bacterial cellulose, BC*) oraz inne dowolne zagregowane nanostruktury celulozowe^{76,77}. Na uwagę zasługuje fakt, że głównym kryterium podziału zaproponowanym przez TAPPI była klasyfikacja celuloz w oparciu o ich właściwości m.in. współczynnik kształtu czy stopień krystaliczności, a nie metody produkcji. Ponadto niezbędne jest zdefiniowanie terminu „współczynnik kształtu”, który jest jednym z głównych parametrów definiujących typ nanoceluloz, a dla wielu naukowców jest niezrozumiały oraz problematyczny. Współczynnik kształtu (z ang. *aspect ratio*) to nic innego, jak bezwymiarowa wartość liczbową określająca iloraz długości do średnicy materiału, definiowana jako L/D (z ang. *Length/Diameter*)⁷⁸. Na potrzeby realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej, zostaną omówione wszystkie materiały celulozowe o nanometrycznym rozmiarze cząstek.

Nanokryształy celulozy (CNC), naprzemiennie nazywane celulozą nanokryształiczną (z ang. *nanocrystalline cellulose, NCC*), celulozą nanowhiskers (z ang. *cellulose nanowhiskers, CNW*), micelami celulozy, krystalitami celulozy, nanosferami oraz nanodrutami, odnoszą się do nanostruktur celulozy otrzymanych zwykle przez obróbkę chemiczną, w której degradacji ulegają nieuporządkowane frakcje amorficzne, co finalnie prowadzi do otrzymania materiału o wysokiej krystaliczności posiadające w swojej budowie co najmniej jedno włókno elementarne zawierające głównie obszary krystaliczne⁷⁷. Występują w postaci pręcików (z ang. *rod-like shaped*), wąsów (z ang. *whisker-shaped*) lub igieł (z ang. *needle-shaped*) o wysokim współczynniku kształtu, szerokości od 3 do 5 nm oraz długości uzależnionej od pochodzenia surowca, jak również warunków prowadzenia procesu⁷⁹. Należy podkreślić, że CNC posiadają na powierzchni grupy hydroksylowe, które są odpowiedzialne za wzmożoną tendencję do agregacji⁸⁰.

Kolejnym omawianym typem celulozy o rozmiarach nanometrycznych są **nanofibryle celulozy (CNF)**, które określa się również mianem celulozy nanofibrylowanej (z ang. *nanofibrillated cellulose, NFC*), nanofibryli i nanowłókna celulozowego, otrzymywanych na drodze rozdrabniania mechanicznego z zastosowaniem sił ścinających, ale również w wyniku stosowania metod chemicznych. Skrót „CNF” stosowany jest przez środowisko naukowe do opisu charakterystycznego kształtu włókien (z ang. *fibril-shaped*) lub linowego (z ang. *rope-shaped*) celulozy o długości przekraczającej 1 μm . Ten typ nanocelulozy składa się z przynajmniej z jednego włókna elementarnego, które zawiera frakcje krystaliczne oraz amorficzne, a ze względu na obecność również

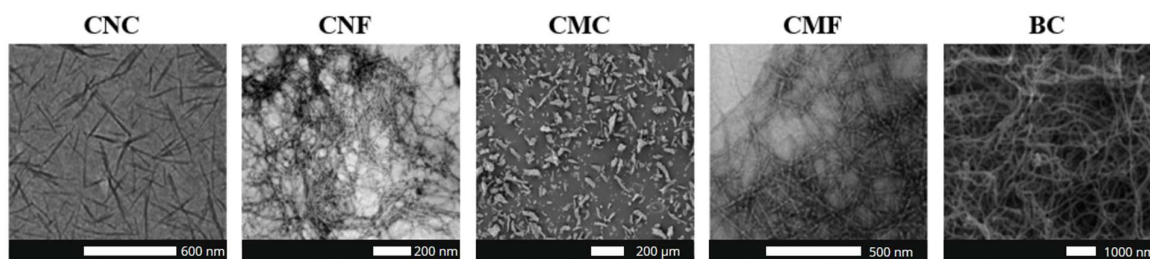
obszarów amorficznych, nanofibryle są bardziej elastyczne od CNC⁸¹. Tak jak wcześniej omawiana celuloza nanokrystaliczna, nanowłókna posiadają tendencję do agregacji.

Wśród rodzajów nanoceluloz wyróżnia się także komercyjnie dostępną oraz najpowszechniejszą **celulozę mikrokrystaliczną (CMC)**. W celu produkcji tego typu polisacharydu wykorzystuje się metody chemiczne pozwalające na częściową hydrolizę obszarów amorficznych w wyniku czego, otrzymany nanomateriał odznacza się krystaliczną strukturą⁸² zagregowanych wielowymiarowych pręcików celulozowych, które są niezwykle silnie powiązane ze sobą ze względu na występujące na powierzchni celulozy wiązania wodorowe.

Innym typem nanocelulozy jest **celuloza mikrofibrylarna (CMF)** określana również jako celuloza mikrofibrylowana (z ang. *microfibrillated cellulose*), która pozyskiwana jest na drodze fibrylacji włókien celulozowych za pomocą metod mechanicznych poprzedzonych obróbką wstępną⁸². W jej budowie wyróżnić można części amorficzne, jak i krystaliczne, a ze względu na sposób i warunki procesu podczas jej wytwarzania można zdefiniować ją jako materiał polidispersyjny o szerokim rozkładzie wielkości cząstek⁸³.

Do nanoceluloz zaliczyć można również **celulozę bakteryjną (BC)** nazywaną także bionanocelulozą⁷¹. Wstęgi (z ang. *fibbon-shaped*) nanocelulozy przypominające włókna jedwabiu, otrzymywane są na drodze ekologicznej syntezy bakteryjnej pozwalającej na kontrolę kształtu, ale również struktury w zależności od warunków hodowli oraz rodzaju zastosowanej bakterii.

Na rysunku 7 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe omawianych rodzajów nanoceluloz, natomiast w tabeli 2 scharakteryzowano najważniejsze cechy wspomnianych materiałów.



Rysunek 7. Zdjęcia mikroskopowe nanoceluloz^{72,84,85}

Tabela 2. Charakterystyka nanoceluloz^{55,71,72,77,86–101}

Typ celulozy	Metoda otrzymywania	Kształt	X _c [*] [%]	L/D [*]	Stopień polimeryzacji	Rozmiar cząstek			Właściwości mechaniczne [GPa]	
						Długość [μm]	Średnica [nm]	E [*]	E [*]	R _m [*]
CNC	hydroliza kwasowa	igły								
	hydroliza cieczami jonowymi	wąsy	54 – 88	> 5	500 – 15 000	0,05 – 0,5	3 – 70	50 – 150	8 – 10	
	hydroliza enzymatyczna	igły								
CNF	homogenizacja ^{**}									
	mikrofluidyzacja ^{**}									
	mielenie ^{**}									
	ultradźwięki ^{**}	włókna liny	50 – 70	> 50	≥ 500	0,5 – 2	1 – 100	50 – 150	0,8 – 1	
	hydroliza enzymatyczna									
CMC	hydroliza kwasowa	igły	61 – 85	< 2	≤ 1000	10 – 50	10 – 50 (μm)	~ 25	~ 10	
	mielenie z zastosowaniem obróbki wstępnej	włókna	51 – 69	< 100	≤ 3000	< 10	10 – 100	b.d.	b.d.	
BC	synteza bakteryjna	wstęgi	84 – 89	~ 50	800 – 10 000	85 – kilka μm	20 – 100	15 – 78	0,2 – 2	

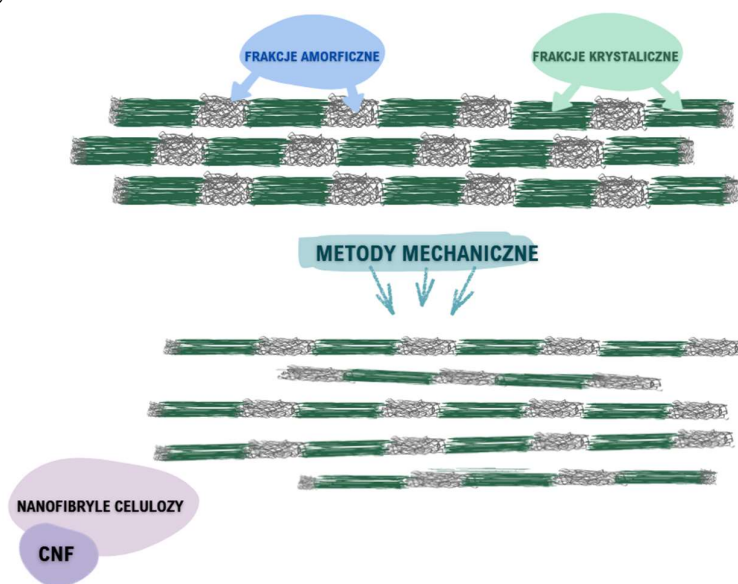
X_c^{*} – stopień krystaliczności; L/D^{*} – współczynnik kształtu; E^{*} – moduł Younga; R_m^{*} – wytrzymałość na rozciąganie;

^{**} – najczęściej wykorzystywane metody; b.d. – brak danych

Ze względu na niezaprzeczalnie pożądane cechy nanometrycznej celulozy zainteresowanie tym materiałem stale rośnie. Jednakże głównym wyzwaniem jest otrzymanie nanocelulozy o dużej zawartości cząstek o rozmiarach nanometrycznych oraz o małej polidispersji. W kolejnych podrozdziałach dysertacji doktorskiej omówione zostaną metody otrzymywania nanokryształów celulozy oraz nanofibryli celulozy wykorzystując procesy mechaniczne, chemiczne oraz enzymatyczne.

3.3.1 MECHANICZNE METODY OTRZYMYWANIA NANOCELULOZY

Jak wspomniano wcześniej, nanocelulozę można otrzymać wykorzystując różne metody produkcji tego materiału. Pierwszą z omawianych metod jest **proces mechaniczny** polegający na izolacji włókien polisacharydowych poprzez zastosowanie dużych sił ścinających w celu zerwania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych oraz rozszczępienia włókien celulozowych wzdłuż osi, co finalnie prowadzi do otrzymania celulozy nanofibrylarnej (CNF)^{50,71,102}. Wśród metod mechanicznych wyróżnić można technikę **eksplozji parowej**¹⁰³, **elektroprzędzenie**¹⁰⁴, **mikrofluidyzację**¹⁰⁵, ale najczęściej wykorzystywane są procesy z zastosowaniem **mielenia kulowego**, **kriomielenia**^{106,107}, **homogenizacji wysokociśnieniowej**¹⁰⁸ oraz **ultradźwięków**¹⁰⁹. Ponadto procesy te znajdują również zastosowanie jako techniki poprzedzające reakcje hydrolizy, wspierając tym samym efektywność syntez¹¹⁰. Jednak główną wadą otrzymywania celulozy o rozmiarach nanometrycznych z wykorzystaniem metod mechanicznych jest konieczność wieloetapowego powtarzania energochłonnego procesu w celu uzyskania nanocząstek celulozowych, co wpływa na wysokie zużycie energii elektrycznej¹¹¹. Dodatkowo zastosowanie tych technik ma negatywny wpływ na morfologię włókien celulozowych, co w konsekwencji prowadzi do obniżenia ich stopnia krystaliczności i uzyskania małej powtarzalności rozmiaru cząstek^{77,112}. Na rysunku 8 przedstawiono separację nanofibryli celulozy z wykorzystaniem metod mechanicznych.

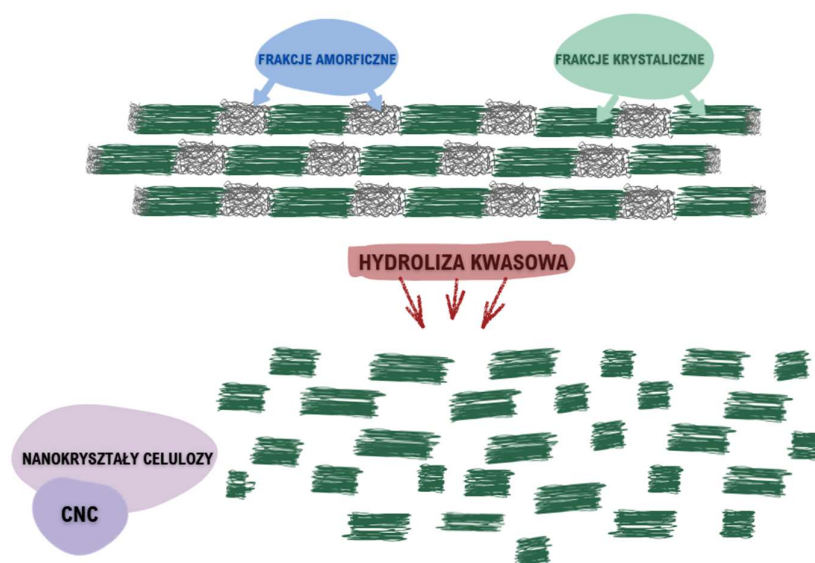


Rysunek 8. Separacja nanofibryli celulozy (CNF) z wykorzystaniem metod mechanicznych

3.3.2 CHEMICZNE METODY OTRZYMYWANIA NANOCELULOZY

Ze względu na mniejszą energochłonność i większą wydajność w porównaniu z technikami mechanicznymi, nanocelulozę można również otrzymać wykorzystując **metody chemiczne**. Najpopularniejszą, i zarazem drugą najstarszą metodą¹¹³ otrzymywania celulozy o rozmiarach nanometrycznych, jest **hydroliza kwasowa**. Pierwsze doniesienia literaturowe odnoszą się do lat 80. XIX wieku, kiedy przeprowadzono pionierskie badania dotyczące rozpuszczania celulozy pozyskanej z bawełny za pomocą kwasu siarkowego, a następnie w latach 30. i 40. ubiegłego wieku zaimplementowano trzy wielkoskalowe procesy hydrolizy kwasowej – proces Bergiusa-Rheinau, proces Peorii i proces Hokkaido^{114,115}.

Hydroliza kwasowa celulozy przebiega z udziałem rozcieńczonych lub stężonych kwasów takich jak kwas siarkowy, kwas azotowy, kwas solny¹¹⁶ czy bromowodorowy¹¹⁷, natomiast na jej wydajność wpływa rodzaj użytego kwasu, temperatura prowadzenia reakcji, ale również krystaliczność surowca wyjściowego. Podczas tego procesu frakcje krystaliczne celulozy pozostają nienaruszone, a części amorficzne ulegają rozkładowi w monosacharyd (glukozę)^{115,118}, co prowadzi do otrzymania nanokryształów celulozy (CNC). Warto jednak podkreślić, że jeżeli proces hydrolizy nie jest prowadzony z wysoką efektywnością, może nastąpić ograniczona degradacja obszarów amorficznych, co powoduje zmiany w krystaliczności materiału celulozowego, ale również w morfologii cząstek. Efektem takiego działania może być uzyskanie nanofibryli celulozy (CNF). Podobny rezultat można uzyskać zwiększając intensywność hydrolizy poprzez zmianę warunków reakcji, co w konsekwencji, może skutkować depolimeryzacją krystalicznej celulozy prowadząc do zmniejszenia współczynnika kształtu polisacharydu, a nawet do otrzymania cząstek sferycznych⁷¹. Schematyczny model izolacji nanocelulozy CNC zilustrowano na rysunku 9.



Rysunek 9. Schematyczny model izolacji nanocelulozy CNC

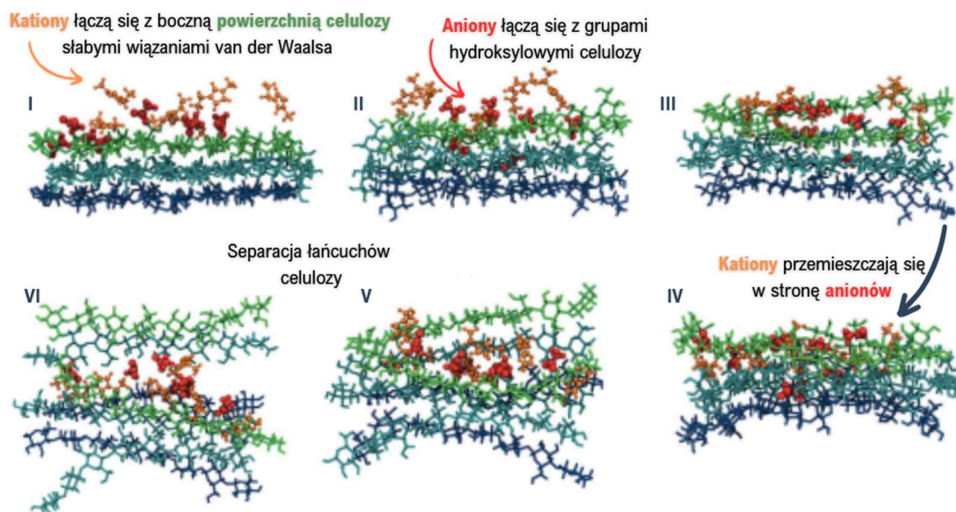
Niestety również ta technika otrzymywania nanocelulozy posiada liczne wady. Największą słabością tego procesu jest zmniejszenie stabilności termicznej nanocelulozy, co związane jest z obecnością grup sulfonowych na powierzchni nanokryształów¹¹⁹. Dodatkowo niezwykle czasochłonna, ale też wymagająca zastosowania kosztownych reaktorów¹²⁰, jest separacja stężonego kwasu np. siarkowego z nanostruktur celulozy, a co więcej otrzymana nanoceluloza poprzez reakcję z niektórymi kwasami beztlenowymi może posiadać tendencję do wzmożonej aglomeracji¹¹⁷. Ponadto ze względu na problem z oddzieleniem kwasu od produktu końcowego konieczne jest oczyszczanie ścieków poreakcyjnych¹²¹.

Inną metodą otrzymywania celulozy nanokrystalicznej (CNC) jest **hydroliza z użyciem cieczy jonowych**. Pierwsze doniesienia literaturowe¹²² plasujące się na początek XXI wieku przedstawiają, że alternatywą do omawianych problemów ze stosowaniem kwasów w hydrolizie kwasowej celulozy, może być wykorzystanie właśnie cieczy jonowych (z ang. *Ionic Liquids, ILs*), czyli soli organicznych charakteryzujących się temperaturą topnienia poniżej 100°C posiadających zdolność do rozpuszczania substancji organicznych, jak również nieorganicznych^{123,124}. Dodatkowo ciecze jonowe charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną i chemiczną^{125,126}, niską prężnością par oraz możliwością recyklingu^{127,128}.

Na rozpuszczalność celulozy w cieczach jonowych, podobnie jak w przypadku hydrolizy kwasowej, wpływa m.in. krystaliczność materiału celulozowego, ale ze względu na wyższą stabilność energetyczną i niższą energię obszarów krystalicznych, rozpuszczenie tych frakcji jest trudne^{129,130}. Warto podkreślić, że dotychczas stosowane komercyjne ciecze jonowe do obróbki biomasy lignocelulozowej w celu rozpuszczania celulozy¹³¹ zawierają różne kationy – imidazoliowe, pirydynowe, amoniowe i fosfoniowe występujące w korelacji z zasadowym anionem¹³² w dużej mierze odpowiedzialnym za wydajność procesu. Niezwykle ważny jest również aspekt toksyczności wykorzystywanych cieczy jonowych na środowisko oraz możliwość ich ponownego zastosowania, co jest często kwestią pomijaną. Dowiedziono, że sole organiczne o krótszej długości łańcucha charakteryzują się niższą toksycznością^{133,134}, co ma również wpływ na zdolność takiej cieczy jonowej do rozpuszczania celulozy. Doniesienia hiszpańskich naukowców Isik *et al.*¹³⁵ są idealnym przykładem na to, że zdolność rozpuszczenia celulozy wzrasta wraz ze zmniejszeniem objętości kationu lub anionu wchodzącego w skład cieczy jonowej. W literaturze opisano także wiele innych cieczy jonowych zdolnych do skutecznego rozpuszczania celulozy, wśród których wyróżnić można np. ciecze zawierające przeciwjony halogenkowe w postaci chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, aczkolwiek wadą tych układów jest ich duża lepkość, co ogranicza ich możliwości przetwórcze. Swatolski *et al.*¹²² stosując ciecze jonowe w postaci kationu imidazoliowego 1-butylo-3-metylowego z różnymi anionami stwierdzili, że chlorek, który pełnił funkcję akceptora wiązań wodorowych, był najbardziej efektywnym anionem do rozpuszczania polisacharydu aniżeli jego niekoordynujące odpowiedniki. Również w innej pracy naukowej badali wpływ struktury na efektywność rozpuszczania celulozy z wykorzystaniem cieczy jonowych

i dowiedli, że fosforan dietylu 1-etylo-3-metyloimidazoliowy był najlepszą substancją spośród innych badanych soli organicznych wobec reakcji rozpuszczenia celulozy. Dodatkowo bardzo dobre działanie tego związku uzasadnili jego niską temperaturą topnienia, co ma bezpośredni wpływ na efektywność reakcji¹³⁶. Natomiast FitzPatrick *et al.*¹³⁷ stwierdzili, że zaproponowana przez nich ciecz jonowa w postaci octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego z wysoką skutecznością rozpuszcza celulozę, aczkolwiek lepkość zastosowanej soli organicznej ma kluczowy wpływ na cały proces. Dodatkowo Sayyed *et al.*¹³⁸ twierdzą, że aniony wchodzące w skład cieczy jonowych, które są silnymi akceptorami wodoru, najskuteczniej rozpuszczają substancje lignocelulozowe. Zastosowanie dwóch cieczy jonowych w postaci chlorku kwasu 3-masłowo-2-metyloimidazoliowego oraz chlorku 3-N,N-dietylo-butyramido-1-metyloimidazoliowego było obiektem badań Aghmih *et al.*¹³⁹, którzy rozpuszczając materiał celulozowy uzyskali polisacharyd charakteryzujący się mniejszą krystalicznością, niższym stopniem polimeryzacji oraz niższą stabilnością termiczną w porównaniu do surowca wyjściowego. W tym przypadku zsyntezowane ciecze jonowe miały bezpośredni wpływ na rozerwanie wiązań wodorowych celulozy. Z drugiej strony Zhang *et al.*¹⁴⁰ skutecznie rozpuścili biopolimer stosując chlorek 1-allylo-3-metyloimidazoliowy, ale również potwierdzili wysoką termostabilność soli organicznej oraz jej nielotny charakter, co jest niezwykle istotne wobec jej ponownego użycia w procesach chemicznych. Również wysoką wydajność procesu rozpuszczania celulozy wykorzystując m.in. mieszaninę cieczy jonowych, zaobserwowali Ferreira *et al.*¹⁴¹. Podobne wyniki otrzymano w pracy amerykańskich badaczy Ma *et al.*¹⁴², którzy hydrolizując celulozę octanem 1,4-dibutylo-3-metylo-1,2,3-triazoliowym nie tylko otrzymali stabilnie termiczny polisacharyd, ale również udowodnili, że rodzaj użytego anionu ma niezaprzeczalny wpływ na rozpuszczalność materiału celulozowego, a wspomniana ciecz jonowa nadaje się do ponownego zastosowania.

Przykładowy mechanizm hydrolizy celulozy z użyciem imidazoliowej cieczy jonowej zilustrowano na rysunku 10.



Rysunek 10. Mechanizm hydrolizy celulozy w obecności octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowym¹⁴³

Należy również wspomnieć o kilku wadach tego procesu, takich jak trudność w oczyszczaniu związków, wysoki koszt odczynników, wysoka lepkość cieczy jonowych czy degradacja łańcucha celulozowego¹⁴⁴. Pomimo przedstawionych problemów w stosowaniu cieczy jonowych, otrzymana nanoceluloza charakteryzuje się mniejszym rozrzutem wielkości cząstek w porównaniu do nanomateriału uzyskanego w wyniku hydrolizy kwasowej. Ponadto sam proces jest mniej toksyczny, a przereagowaną ciecz jonową można odzyskać i ponownie wykorzystać w procesie hydrolizy¹⁴⁵.

Poza przedstawionymi metodami chemicznymi można wyróżnić także kilka innych technik, dzięki którym możliwe jest otrzymanie celulozy o rozmiarach nanometrycznych (z wyjątkiem celulozy bakteryjnej), wśród których wyszczególnić można karboksymetylowanie czy utlenianie odczynnikiem TEMPO, aczkolwiek metody te są najczęściej stosowane w celu obróbki wstępnej materiału celulozowego poprzedzającego energochłonny proces mechaniczny.

3.3.3 ENZYMATYCZNE METODY OTRZYMYWANIA NANOCELULOZY

Stosunkowo nową metodą, dzięki której możliwe jest otrzymanie celulozy o rozmiarach nanometrycznych, jest **hydroliza enzymatyczna** celulozy wykorzystująca enzymy celulolityczne inaczej nazywane celulazami. Po raz pierwszy badania podkreślające możliwość otrzymywania nanocelulozy metodami enzymatycznymi zostało opisane przez Zhu *et al.*¹⁴⁶ na początku XXI wieku. Enzymy celulolityczne, biorące udział w kontrolowanej biokonwersji celulozy, w początkowym etapie hydrolizują obszary amorficzne, a w kolejnym frakcje krystaliczne polisacharydu tworząc nanokrystały celulozy (CNC)^{147,148}. Warto podkreślić jednak, że tę technikę wykorzystuje się także do produkcji celulozy nanofibrylarnej (CNF)^{149–151}, aczkolwiek dostępne doniesienia literaturowe w dużej mierze skupiają się na otrzymywaniu celulozy CNC. Zastosowanie tego alternatywnego procesu pozwala na wyeliminowanie problemów typowych dla wcześniej omawianych metod, takich jak hydroliza kwasowa czy hydroliza z użyciem cieczy jonowych, do których należą: obniżona stabilność termiczna nanocelulozy^{152–154}, konieczność oczyszczania końcowego produktu oraz degradacja łańcuchów celulozowych¹⁵⁵.

Procesy enzymatyczne celulozy są bardzo skomplikowane ze względu na obecność w polisacharydzie dużej ilości wiązań wodorowych, co w konsekwencji wymaga synergistycznej korelacji celulaz^{152,156–163}. Dodatkowo, wydajność tej metody uzależniona jest od różnych czynników, wśród których wyróżnić można nie tylko temperaturę i pH środowiska reakcji¹⁶⁴, stopień polimeryzacji, krystaliczność i porowatość¹⁶⁵, ale także odmianę polimorficzną celulozy¹⁶⁶, jak również rodzaj, aktywność enzymatyczną oraz stężenie użytych celulaz^{167,168}.

Jak wspomniano w poprzednim akapicie, niezwykle ważny jest dobór odpowiednich enzymów celulolitycznych, które odgrywają znaczącą rolę w komórkowych procesach fizjologicznych poprzez regulację depolimeryzacji celulozy wielu gatunków grzybów, bakterii, pierwotniaków, roślin oraz zwierząt¹⁶⁹. Bakterie rodzaju *Clostridium*, *Cellulomonas* i *Thermomonospora* oraz grzyby rodzaju *Trichoderma*, *Penicillium* i *Aspergillus*¹⁷⁰ są najpowszechniej stosowanymi mikroorganizmami do syntezy celulaz.

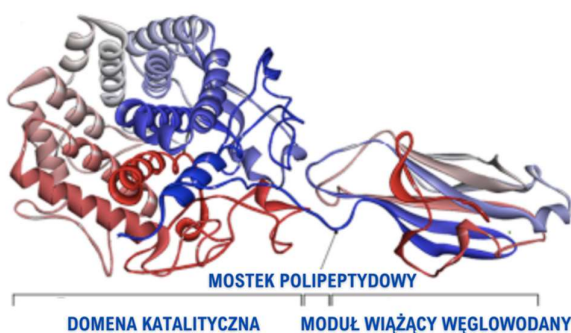
Celulazy grzybowe są najczęściej wykorzystywane w produkcji przemysłowej ze względu na ich wysoką aktywność enzymatyczną oraz właściwości enzymów zewnątrzkomórkowych¹⁷¹.

Celulazy składają się głównie z trzech różnych enzymów (endoglukanazy, celobiohydrolazy i β -glukozydazy) oraz dwóch biokatalizatorów (monooksygenazy polisacharydów i dehydrogenazy celobiozowych), których szczegółowy opis został przedstawiony na rysunku 11.



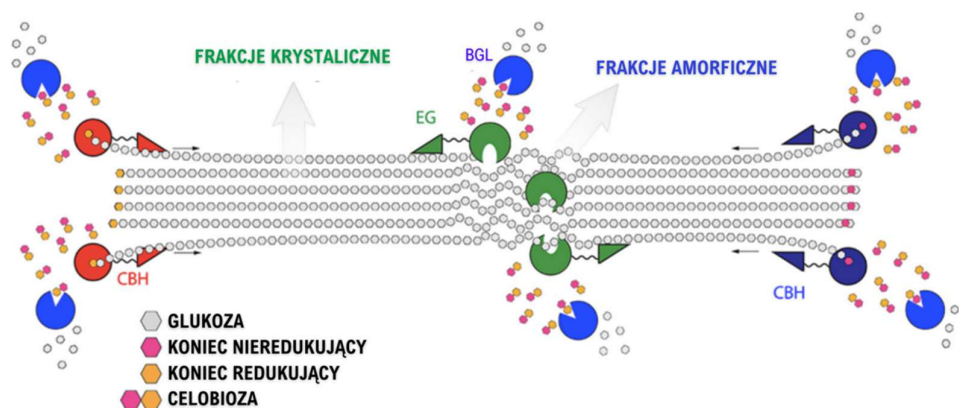
Rysunek 11. Enzymy i biokatalizatory biorące udział w hydrolizie enzymatycznej^{172–175}

Enzymy hydrolizujące celulozę, nazywane także enzymami indukowanymi czy też hydrolitycznie aktywnymi enzymami, są regulowane przez mechanizmy aktywacji oraz represji, natomiast ich synteza może być zapoczątkowana poprzez obecność substratów celulozowych¹⁷⁶. Budowa strukturalna celulaz w dużej mierze wpływa na zdolność enzymów do hydrolizy włókien celulozowych, a w ich budowie najczęściej można wyróżnić domenę katalityczną (CD) zawierającą miejsca aktywne oraz moduł wiążący węglowodany (CBM) połączone ze sobą mostkiem polipeptydowym^{177,178}. Przykładowy wielomodułowy enzym odseparowany z mikroorganizmu rodzaju *Trichoderma* przedstawiono na rysunku 12.



Rysunek 12. Struktura endoglukanazy (EG) z grzyba mikroskopowego rodzaju *Trichoderma*¹⁵²

Projektując skuteczny i wysokowydajny proces hydrolizy celulozy należy pamiętać, że na zdolność enzymów do hydrolizy celulozy wpływa struktura, ale również skład węglowodanów, z których są zbudowane, i ich synergistyczna korelacja. Najczęściej wykorzystywanymi celulazami w procesach przemysłowych są enzymy pozyskane z mikroorganizmów grzybowych, a w szczególności grzyba mikroskopowego *Trichoderma reesei*. Enzymy otrzymane z tego mikroorganizmu posiadają w swojej budowie dwie celobiohydrolazy (CBH) rozkładające celulozę z dwóch skrajnych końców łańcucha w obszarze krystalicznym zmniejszając wielkość cząstek substratu¹⁷⁹. Ponadto w ich składzie wyróżnić można także co najmniej pięć endoglukanaz (EG) hydrolizujących polisacharyd w środku łańcucha oraz dwie β -glukozydazy (BGL)¹⁸⁰, a aktywne działanie endoglukanaz prowadzi w pierwszym etapie do degradacji łańcuchów celulozy w obszarach amorficznych. Jest to zgodne z pracą Lindman *et al.*¹⁸¹, którzy potwierdzili, że obszary amorficzne charakteryzują się niższym bilansem energetycznym w porównaniu do frakcji krystalicznych, co ostatecznie prowadzi do łatwiejszego rozpuszczania tych części. Dodatkowo w innych badaniach, zaobserwowano depolimeryzację celulozy z wykorzystaniem enzymu *T. reesei* prowadzącą do skrócenia łańcuchów polimerowych^{182–184}. Przykładowy mechanizm hydrolizy enzymatycznej celulozy wobec mikroorganizmu *Trichoderma* zilustrowano na rysunku 13.



Rysunek 13. Sposób działania celulaz *T. reesei* podczas hydrolizy celulozy z synergistyczną korelacją celulaz¹⁵²

Innymi najczęściej wykorzystywanymi enzymami w procesach przemysłowych są celulazy pozyskane z mikroorganizmu *Aspergillus niger* oraz *Aspergillus tubingensis*. Wyróżnia je, na tle innych mikroorganizmów to, że posiadają dobre zdolności fermentacyjne oraz wysoki poziom wydzielania białka¹⁸⁵. W szczególności ogromne znaczenie dla przemysłu ma szeroka gama enzymów wytwarzanych przez te mikroorganizmy, które zdolne są do degradacji polisacharydowych ścian komórkowych. W składzie *Aspergillus sp.* można wyróżnić spektrum węglowodanów zdolnych do degradacji biomasy¹⁸⁶, takich jak celulazy – egzoglukanazy, endoglukanazy i β -glukozydazy¹⁸⁷, hemicelulazy, pektynazy, lipazy, arabanazy, ksylanazy, porteazy, β -galaktozydazy, taninazy, keratynazy, kutynazy oraz oksydazy alkoholu aryłowego¹⁸⁸. Warto zaznaczyć, że enzym z *Aspergillus sp.* w porównaniu do kompleksu enzymatycznego z *Trichoderma reesei* posiada więcej β -glukozydaz hydrolizujących celobiozę do glukozy aniżeli np. endo- czy egzoglukanaz, co z kolei może przekładać się na niską efektywność procesu z wykorzystaniem omawianego enzymu¹⁸⁹.

Należy jednak podkreślić, że enzymatyczna metoda otrzymywania nanocelulozy posiada wiele zalet, które wyróżniają ją na tle innych znanych technik. Do najważniejszych plusów tej metody zalicza się wysoką wydajność procesu, mniejsze koszty produkcji¹⁵², selektywność, ale również łagodniejsze warunki prowadzenia reakcji^{152,190–192}. Dodatkowo zastosowanie celulaz jest wszechstronne – od otrzymywania nanocelulozy po produkcję biopaliw, detergentów oraz wykorzystywania ich w przemyśle papierniczym, rolniczym i spożywczym¹⁹³.

Ponadto metoda ta pozwala na otrzymanie nanomateriału celulozowego o zdecydowanie lepszej „jakości”, dlatego w tabeli 3 przedstawiono krótki przegląd literaturowy dotyczący wspomnianej tematyki otrzymywania nanocelulozy. Należy jednak wspomnieć, że doniesienia literaturowe na temat enzymatycznej produkcji nanocelulozy są nieliczne w porównaniu z publikacjami na temat technik mechanicznych czy chemicznych.

Tabela 3. Przegląd literaturowy dotyczący otrzymywania nanocelulozy krystalicznej (CNC) oraz nanocelulozy fibrylarniej (CNF) z wykorzystaniem metody hydrolizy enzymatycznej

Surowiec wyjściowy	Otrzymana nanoceluloza	Zastosowany enzym	Wydajność procesu, właściwości morfologiczne i fizykochemiczne nanoceluloz	Ref.
Wytłoki z trzciny cukrowej		Cellic® CTec2	• odzysk ~54% nanocelulozy • konieczne zastosowanie dodatkowego procesu (hydrolizy kwasowej) dla uzyskania nanocelulozy o wysokiej krystaliczności, stabilności termicznej oraz o mniejszym rozmiarze cząstek	194
Masa celulozowa		<i>A. niger</i>	• odzysk ~10% nanocelulozy o igłowym kształcie • zastosowanie dodatkowego procesu (hydrolizy kwasowej) w celu uzyskania nanocelulozy o wysokiej krystaliczności	195
Celuloza bakteryjna		<i>T. reesei</i>	• zwiększenie stabilności termicznej nanocelulozy • zastosowanie dodatkowego procesu (hydrolizy kwasowej) w celu uzyskania nanocelulozy o wysokiej krystaliczności (~90%) charakteryzującej się igłowym kształtem	196
Tektura celulozowa	CNC	<i>P. oxalicum</i> <i>T. reesei</i>	• odzysk ~15% nanocelulozy • zwiększenie stabilności termicznej oraz krystaliczności powstałego produktu	197
Celuloza mikrokryształiczna		<i>P. oxalicum</i>	• odzysk ~12% nanocelulozy • kryształły nanocelulozy o jednorodnym rozmiarze, igłowym kształcie i zwiększonej krystaliczności (~70%)	198
Włókna trzciny cukrowej		<i>A. fumigatus</i>	• nanoceluloza o igłowym kształcie oraz o wysokiej krystaliczności (~70%) • wysoka stabilność termiczna NC	199
Pulpa papierowa		Endoglukanaza (EG) Celluclast® 1.5 L	• odzysk ~40% nanocelulozy (ϕ ~30–80 nm, dł. 100 nm – 1,80 mm) • zwiększenie stabilności oraz krystaliczności nanocelulozy	200
Celuloza mikrokryształiczna		<i>T. reesei</i>	• odzysk ~22% nanocelulozy o wysokim współczynniku kształtu • zmniejszenie krystaliczności nanocelulozy w porównaniu do surowca wyjściowego (~10%)	201

Surowiec wyjściowy	Otrzymana nanoceluloza	Zastosowany enzym	Wydajność procesu, właściwości morfologiczne i fizykochemiczne nanoceluloz	Ref.
Czysta celuloza, eukaliptusowa masa celulozowa, pulpa Kraft, wyłoki z trzciny cukrowej		Optimash™ BG, endoglukanazy (EG) <i>P. horikoshii</i> , β -glukozydazy (BGL) <i>P. furiosus</i>	- wydajność procesu uzależniona od rodzaju surowca, zastosowanego enzymu oraz wstępnej mechanicznej obróbki biomasy - nanoceluloza o wysokim współczynniku kształtu z jednorodnym rozkładem cząstek (ϕ ~4–35 nm, dł. 500–1500 nm) - zwiększenie krystaliczności nanocelulozy w porównaniu do surowca wyjściowego (~7–10%)	202
Celuloza mikrokryształiczna		<i>T. reesei</i>	- nanoceluloza o sferycznym kształcie cząstek (ϕ ~24–76 nm) - konieczność zastosowania dyspersji alkalicznej w celu rozbicia aglomeratów	203
Wyłoki trzciny cukrowej		Cellic® CTec2	odzysk ~50% nanocelulozy o zwiększonej stabilności termicznej, krystaliczności i jednorodnym kształcie cząstek z tendencją do agregacji	204
Celuloza mikrokryształiczna	CNC	<i>P. oxalicum</i>	odzysk ~13% nanocelulozy o zwiększonej stabilności termicznej	205
Bibula filtracyjna, pulpa drzewna		Novozymes® A/S	zwiększona wydajność reakcji enzymatycznej w porównaniu do hydrolizy kwasowej	206
Masa celulozowa		<i>T. reesei</i>	zwiększenie krystaliczności nanocelulozy w porównaniu do surowca wyjściowego (~4–9%), która uzależniona jest od czasu trwania reakcji enzymatycznej	207
Celuloza mikrokryształiczna		<i>C. Coccobacillus</i>	odzysk ~12% nanocelulozy o sferycznym kształcie cząstek	208
Celuloza mikrokryształiczna		<i>T. reesei</i> <i>A. niger</i> <i>T. longibrachiatum</i> <i>T. viride</i>	- obróbka chemiczna celulozy podczas procesu enzymatycznego, odzysk ~50% nanocelulozy - nanoceluloza o zwiększonej stabilności termicznej oraz krystaliczności (~77%)	209

Surowiec wyjściowy	Otrzymana nanoceluloza	Zastosowany enzym	Wydajność procesu, właściwości morfologiczne i fizykochemiczne nanoceluloz	Ref.
Eukaliptusowa masa celulozowa	CNC	<i>T. reesei</i>	- nanoceluloza o kształcie sferycznym (40 nm) oraz igłowym ($\phi \sim 30$ nm, dł. 600 nm) - obniżenie temperatury rozkładu nanocelulozy - nanoceluloza o kształcie sferycznym wykazuje zwiększoną krystaliczność ($\sim 91\%$) niż nanoceluloza o igłowym kształcie ($\sim 83\%$)	167
Celuloza bakteryjna		<i>T. reesei</i>	- zwiększona zawartość surowca wyjściowego intensyfikowała wydajność procesu - nanoceluloza o igłowej morfologii ($\phi \sim 6$ nm, dł. 200–800 nm) z tendencją do agregacji	210
Celuloza bakteryjna		<i>T. reesei</i> <i>T. halotolerans</i>	połączenie enzymów spowodowało otrzymanie większej ilości nanocząstek (~ 250 nm), aczkolwiek odnotowano występowanie kształtu przypominającego igły i cząstki elipsoidalne/kuliste	211
Celuloza mikrokrystaliczna		Celluclast® 1.5 L	niższa wydajność procesu enzymatycznego (odzysk $\sim 16\%$ nanocelulozy) oraz większy rozmiar cząstek i mniejsza krystaliczność NC w porównaniu do reakcji enzymatyczno-ultradźwiękowej (odzysk $\sim 23\%$ nanocelulozy)	212
Włókna celulozowe z tekstury		Celluclast® 1.5 L	- zastosowanie hydrolizy kwasowej, procesu enzymatycznego i sonifikacji - nanoceluloza (odzysk $\sim 24\%$) o lepszej dyspersji, zwiększonej krystaliczności i stabilności termicznej	213
Masa celulozowa	CNF	<i>T. reesei</i>	- proces enzymatyczny połączony z hydrolizą cieczami jonowymi spowodował przemianę polimorficzną celulozy z formy I do II - obniżenie stopnia krystaliczności o $\sim 31\text{--}45\%$	214
Eukaliptusowa masa celulozowa		Endoglukanaza (EG) Novoenzym 476	- zwiększenie krystaliczności nanocelulozy w porównaniu do surowca wyjściowego ($\sim 20\%$) - homogenizacja mechaniczna zastosowana do obniżenia stopnia polimeryzacji i długości włókien	151
Masa celulozowa z włókna drzewnego		Endoglukanaza (EG) Novozym 476	zwiększona średnia masa molowa oraz współczynnik kształtu CNF, zmniejszenie rozmiaru cząstek NC	150
Słoma sojowa		Optimash™ VR	- końcowa obróbka chemiczna celulozy przed procesem enzymatycznym - brak wpływu hydrolizy enzymatycznej na krystaliczność nanocelulozy - zmiana morfologii włókien ($\phi \sim 5\text{--}15$ nm) po przeprowadzonej reakcji mechaniczno-enzymatycznej	149

Podsumowując przedstawiony przegląd literaturowy można stwierdzić, że otrzymanie nanocelulozy o ściśle zdefiniowanej charakterystyce morfologiczno-dyspersyjnej poprzez zastosowanie procesu enzymatycznego jest niezwykle trudne. Naukowcy w powyższych pracach są zgodni, że odpowiednia korelacja enzymów celulolitycznych, ale również zastosowanie obróbki wstępnej jest konieczne w kierunku produkcji „idealnej” nanocelulozy.

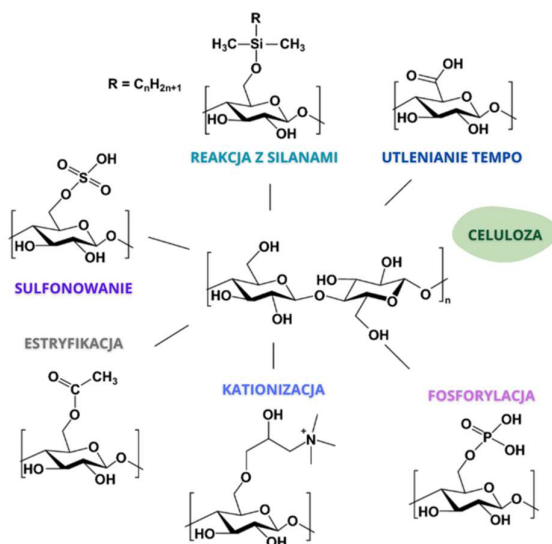
Można również zauważyć, że zastosowanie tego samego rodzaju enzymu bardzo często prowadzi do uzyskania różnych wyników dotyczących przebiegu przeprowadzonego procesu, jak również właściwości fizykochemicznych otrzymanej nanocelulozy. Biorąc pod uwagę hydrolizę enzymatyczną mas celulozowych z wykorzystaniem enzymu rodzaju *Trichoderma* uzyskiwano olbrzymie rozbieżności w stopniu odzysku nanocelulozy plasujące się na poziomie od 12 do 50%, a otrzymane nanocząstki posiadają wzmożoną tendencję do aglomeracji. Ponadto przedstawiona analiza porównawcza wskazuje, że reakcja enzymatyczna z użyciem tych samych enzymów prowadzi do otrzymania cząstek o różnych parametrach morfologicznych, ale także o rozbieżnej strukturze nadcząsteczkowej.

W związku z przedstawionymi problemami, dużym wyzwaniem jest zaprojektowanie procesu hydrolizy enzymatycznej tak, aby w sposób kontrolowany otrzymać celulozę o rozmiarach nanometrycznych o ściśle zdefiniowanych parametrach morfologicznych, ale także dyspersyjnych. Warto podkreślić, że otrzymywanie nanocelulozy z wykorzystaniem metod enzymatycznych jest stosunkowo nową techniką, której dobór parametrów, surowca wyjściowego oraz enzymów celulolitycznych wymagają ciągłej modyfikacji. Na uwagę zasługuje fakt, że zauważalny jest **brak doniesień literaturowych odnośnie zastosowania kontrolowanej hydrolizy enzymatycznej celulozy przy jednoczesnej optymalizacji warunków procesu**. Podjęcie się próby odpowiedniego przeprowadzenia kontrolowanej biokonwersji celulozy pozwoliłoby zrozumieć **zależność pomiędzy parametrami wyjściowymi surowca celulozowego, doбором odpowiednich warunków procesu oraz enzymów celulolitycznych a finalnie otrzymanym nanomateriałem polisacharydowym o ściśle zdefiniowanej charakterystyce strukturalno-dyspersyjnej**. W konsekwencji możliwe będzie dokładne zaprojektowanie procesu kontrolowanej hydrolizy enzymatycznej celulozy w kierunku otrzymania nanocelulozy o założonych cechach m.in. strukturalnych, co pozwoli na wykorzystanie jej jako potencjalnie innowacyjnego nanonapełniacza matryc polimerowych.

3.3.4 FUNKCJONALIZACJA CELULOZY

Wiele prac naukowych, przedstawionych w przeglądzie literaturowym w tabeli 3, wskazuje na problemy z tworzeniem się aglomeratów oraz agregatów otrzymanych nanocząstek polisacharydowych, co spowodowane jest nieodpowiednią stabilnością cząstek celulozy w związku z występującymi silnymi wiązaniami wodorowymi. W konsekwencji wysoka polidispersyjność i hydrofilowość nanocelulozy może prowadzić do znaczącego ograniczenia w stosowaniu ich jako potencjalnych napełniaczy matryc polimerowych, czego efektem może być utrudniona dyspersja w większości niepolarnych matryc polimerowych i obniżone właściwości mechaniczne.

Kluczowe dla uzyskania materiałów kompozytowych o bardzo dobrych cechach wytrzymałościowych i użytkowych jest zapewnienie odpowiedniej **adhezji międzyfazowej**. Jednym ze sposobów poprawy oddziaływań pomiędzy napełniaczem i matrycą polimerową jest zastosowanie funkcjonalizacji napełniacza celulozowego²¹⁵. Zgodnie z pracą Fahma *et al.*²¹⁶ istnieje kilka **metod fizycznych**, które można zastosować w celu poprawy kompatybilności pomiędzy polimerową podstawą a napełniaczem, wśród których wyróżnić można **wyładowania elektryczne** (obróbka plazmowa), **wykorzystanie ultradźwięków**, **napromieniowanie** czy **fibrylację powierzchni**, aczkolwiek do najczęściej stosowanych metod funkcjonalizacji celulozy zaliczane są **metody chemiczne**. W wyniku zastosowania tego typu modyfikacji ograniczane są wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami celulozy, a także występują reakcje pomiędzy grupami hydroksylowymi celulozy i grupami funkcyjnymi stosowanego modyfikatora, co finalnie prowadzi do zmniejszenia hydrofilowości napełniacza polisacharydowego^{217,218}. Najczęściej stosowanymi metodami modyfikacji chemicznej celulozy są **estryfikacja**^{219–222}, **acetylacja**^{223–226}, **eteryfikacja**²²⁷, **sulfonowanie**, **utlenianie TEMPO**, **kationizacja**, **fosforylacja** lub reakcje z **izocyjanianami**^{228–231}, **aminami**²³², **hemiacetalami**²³³ i **silanami**^{234–236}. Na rysunku 14 zilustrowano wybrane metody chemicznej modyfikacji włókien celulozowych.



Rysunek 14. Wybrane metody chemicznej funkcjonalizacji celulozy²³⁷

Niestety metody te posiadają szereg wad, wśród których wyróżnić można wysoki koszt i toksyczność rozpuszczalników organicznych stosowanych do przeprowadzenia przedstawionych reakcji modyfikacji^{238,239}, czasochłonne etapy usuwania rozpuszczalników²⁴⁰, ale również ich ograniczoną skuteczność²⁴¹, dlatego poszukuje się nowych rozwiązań efektywnej funkcjonalizacji i zastąpienia toksycznych związków chemicznych ich bardziej przyjaznymi dla środowiska i wydajnymi zamiennikami.

Mając na uwadze to, że omawiane techniki funkcjonalizacji wykorzystują toksyczne rozpuszczalniki organiczne, które w dużej mierze negatywnie wpływają na środowisko, prężnie poszukuje się nowych rozwiązań mających na celu zniwelowanie omawianych problemów, ale również polepszenie dyspersji czy adhezji międzyfazowej funkcjonalizowanych układów w matrycach polimerowych. Stosunkowo nową oraz bardzo obiecującą metodą funkcjonalizacji celulozy, jest wykorzystanie **cieczy jonowych**, które mogą być alternatywą do powszechnie stosowanych substancji organicznych. Ciecze jonowe, nazywane również solami organicznymi, dotychczas stosowane były w **obróbce materiałów lignocelulozowych w kierunku rozpuszczenia celulozy do frakcji nanometrycznej**, który proces opisany został w rozdziale 3.3.2. *Chemiczne metody otrzymywania nanocelulozy*.

Innym interesującym zastosowaniem cieczy jonowych jest ich wykorzystanie jako **biocydów lub środków impregnujących do materiałów lignocelulozowych poprawiających ich odporność na działanie drobnoustrojów**. Jednym z przykładów zastosowania ciekłych soli organicznych jest praca Sarvaramini *et al.*²⁴², w której autorzy impregnowali materiały lignocelulozowe w celu uzyskania wysoce hydrofobowego materiału odnawialnego. Z kolei Pernak *et al.*²⁴³ stosując tetrafluoroborany 3-alkoksymetylo-1-metyloim-idazoliowe i heksafluorofosforany otrzymali polisacharyd o bardzo skutecznych właściwościach biobójczych. Użyte ciecze jonowe wykazują tendencję do wnikania w strukturę modyfikowanego surowca²⁴⁴⁻²⁴⁶, co przyczynia się do poprawy adhezji międzyfazowej pomiędzy polimerem a napelniaczem w kompozytach polimerowych²⁴⁷.

Ponadto sole organiczne z powodzeniem wykorzystuje się także jako środowisko reakcji do **funkcjonalizacji celulozy** w procesie estryfikacji²⁴⁸⁻²⁵², ale także transestryfikacji²⁵³. Guo *et al.*²⁵⁴ stosując bezwodnik ftalowy z dodatkiem 1-metyloimidazolu zmodyfikowali dwa rodzaje materiału lignocelulozowego z różną efektywnością procesu uzależnioną od rodzaju surowca wyjściowego. Z kolei Aghmih *et al.*²⁵⁵ zsyntezowali m.in. octan 3-heksylo-1-metyloimidazoliowy czy heksafluorofosforan 3-heksylo-1-metyloimidazoliowy i z sukcesem przeprowadzili reakcje funkcjonalizacji osiągając zwiększenie elastyczności folii celulozowych. Interesujące badania zostały przeprowadzone przez tych samych naukowców w 2021 roku. Zsyntetyzowali oni octan N-heksylopirydyniowy oraz trifluorooctan N-heksylopirydyniowy, a następnie wykorzystali te ciecze jonowe do modyfikacji celulozy mikrokrystalicznej. Wyniki badań potwierdziły, że zarówno odpowiedni dobór parametrów procesu, jak i ilość surowca wyjściowego, wpływają na efektywność reakcji

funkcjonalizacji. Dodatkowo, czynniki te oddziałują również na właściwości dyspersyjne otrzymanego materiału²⁵⁶.

Przedstawione studia literaturowe potwierdzają ogromny potencjał zastosowania cieczy jonowych jako medium w celu rozpuszczenia celulozy do frakcji nanometrycznej, zastosowania ich jako modyfikatorów mas lignocelulozowych w kierunku uzyskania odporności przeciwko drobnoustrojom, ale mogą również być użyte jako rozpuszczalnik podczas funkcjonalizacji polisacharydu celulozowego z użyciem klasycznych modyfikatorów. Pomimo zaprezentowanych możliwości aplikacyjnych omawianych cieczy jonowych, **brakuje jednak doniesień publikacyjnych, które omawiałyby zastosowanie cieczy jonowych jako bezpośrednich modyfikatorów materiałów celulozowych bez konieczności wykorzystania innych związków chemicznych w postaci dodatkowych rozpuszczalników**. Przykładem jedynej obecnie pracy jest artykuł autorstwa Odalanowska *et al.*²⁵⁷, w której przedstawiono działanie soli organicznych z podstawnikami alifatycznymi o różnej długości oraz zawierających grupę karboksylową. Zastosowanie takiej modyfikacji było odpowiedzialne za uzyskanie materiałów kompozytowych o bardzo dobrej wytrzymałości mechanicznej. Cytowana praca ze względu na swoją nowatorskość oraz innowacyjność jest niezwykle cenna wobec zastosowania cieczy jonowych w celu funkcjonalizacji bez użycia dodatkowych modyfikatorów, aczkolwiek tematyka ta skupia się na bezpośredniej modyfikacji drewna (napełniacza), a nie samej celulozy.

3.4 KOMPOZYTY POLIPROPYLENU Z CELULOZĄ

Rosnąca świadomość społeczeństwa czy uwarunkowania ekonomiczne to tylko niektóre z powodów szukania nowych rozwiązań dla tradycyjnych tworzyw sztucznych. Projektując materiały opakowaniowe należy wziąć pod uwagę inne, równie obiecujące rozwiązania, jakimi może być zastosowanie surowców odnawialnych w postaci materiałów lignocelulozowych oraz nanocelulozy. Wykorzystanie takiego typu napelniaczy pozwoli na otrzymanie nowych kompozytów polimerowych nie tylko charakteryzujących się wysoką barierowością czy odpornością mikrobiologiczną, ale także materiałów podatnych na recykling materiałowy, co jest niezwykle istotne w obecnych czasach. Dodatkową motywacją do podjęcia się tematyki związanej z projektowaniem nowego rodzaju materiałów kompozytowych są aktualne założenia Europejskiego Zielonego Ładu, którego celem jest osiągnięcie neutralności klimatycznej do 2050 roku.

Niemniej jednak, na początku omawiania tego rozdziału, należy zdefiniować termin „*kompozyt polimerowy*” (z ang. *polymer composite*), który odnosi się do materiału polimerowego zbudowanego z co najmniej dwóch faz/komponentów charakteryzujących się różnymi właściwościami chemicznymi, ale również fizycznymi²⁵⁸. Mając na uwadze tematykę przedłożonej dysertacji, szczególne zainteresowanie wzbudzają kompozyty polimerowe zawierające napelniacze lignocelulozowe, wśród których wyróżnić można drewno^{259–272} (z ang. *wood polymer composites*, *kompozyty WPC*), łuski ryżowe, sisal, a także napelniacze celulozowe^{89,118,273–284}. Stosowanie takich napelniaczy charakteryzuje się wieloma korzyściami – ich dostępnością czy dobrą izolacją termiczną i akustyczną, aczkolwiek nie są idealnym rodzajem wypełniacza ze względu na dużą hydrofilowość, co decyduje o trudnościach w uzyskaniu odpowiednich oddziaływań międzyfazowych²⁸⁵. W chwili obecnej projektowanie takich materiałów ukierunkowane jest na produkcję kompozytów wysokonapełnionych, których głównym celem jest osiągnięcie najlepszych cech wytrzymałościowych. Niestety nie zawsze jest to możliwe, ponieważ duża zawartość napelniacza w kompozytach często prowadzi do obniżenia adhezji międzyfazowej pomiędzy osnową polimerową a napelniaczem, wpływając na właściwości użytkowe otrzymanych materiałów, co z kolei ogranicza ich zastosowanie²⁸⁶.

Rozwiązaniem mającym na celu poprawę kompatybilności pomiędzy hydrofobową matrycą a hydrofilowym napelniaczem lignocelulozowym może być stosowanie modyfikacji polimeru lub napelniacza²⁸⁷, co jest kluczowe do zapewnienia dobrych parametrów użytkowych kompozytów polimerowych. Odpowiedni dobór modyfikatorów może zdecydować o uzyskaniu dobrych właściwości finalnych kompozytów polimerowych, a w szczególności parametrów wytrzymałościowych^{285,288–294}. Warto podkreślić, że nie zawsze zastosowana modyfikacja wpływa pozytywnie na finalne właściwości materiałów kompozytowych. Często jednak nieodpowiedni dobór metody modyfikacji w dużej mierze przyczynia się do pogorszenia dyspersji napelniacza w matrycy, a co za tym idzie, do obniżenia ich właściwości mechanicznych^{280,287,295,296}.

Podczas produkcji kompozytów polimerowych z napełniaczem w postaci odnawialnych cząstek lignocelulozowych ważnym czynnikiem, który został już wcześniej opisany, jest także odpowiednie dobranie zawartości napełniacza w celu uzyskania materiału kompozytowego o jak najlepszych cechach użytkowych. W większości prac naukowych, aby uzyskać efekt wzmacniający tego typu produktów, należy wprowadzić bardzo dużą ilość napełniacza odnawialnego (10-50% mas.) do matryc polimerowych²⁹⁷⁻³⁰¹. Niestety i w tym przypadku środowisko naukowe ma podzielone zdanie, ponieważ wiele artykułów wskazuje na efekt odwrotny. Wielokrotnie w pracach można znaleźć doniesienia o obniżeniu parametrów mechanicznych takich materiałów, a w szczególności wytrzymałości na zginanie²⁹⁷ spowodowanej nierównomierną dyspersją napełniacza w matrycy, co w konsekwencji wpływa na tendencję do wzmożonej agregacji cząstek^{275,277,302-305}.

Podsumowując, aktualne doniesienia literaturowe związane z kompozytami polimerowymi z napełniaczami lignocelulozowymi, w tym z celulozą, dotyczą głównie układów z napełniaczami o rozmiarach mikrometrycznych. Na podstawie dokonanego przeglądu literaturowego można zaobserwować, że **wytwarzane układy kompozytowe są materiałami wysokonapełnionymi, a uzyskanie akceptowalnych właściwości użytkowych wymaga uwzględnienia aspektu związanego z poprawą adhezji międzyfazowej**. Niestety tego typu materiały, nie mogą znaleźć zastosowania w przemyśle opakowaniowym, w którym ważnym kryterium jest zapewnienie odpowiedniej transparentności, właściwości barierowych czy dużej elastyczności.

Pewnym rozwiązaniem problemów występujących podczas otrzymywania kompozytów z celulozowymi napełniaczami mikrometrycznymi jest możliwość zastosowania napełniacza celulozowego o rozmiarze nanometrycznym^{266,306,307}. Stwierdzono, że kompozyty polimerowe z tego rodzaju napełniaczem charakteryzują się lepszą stabilnością termiczną, wysoką temperaturą odkształcenia cieplnego^{308,309}, zwiększoną odpornością na spalanie i obniżoną emisją dymu^{310,311} oraz polepszoną odpornością chemiczną³¹². Dodatkowo nanoceluloza może charakteryzować się wysokim współczynnikiem kształtu³¹³. Ważne jest to, że efekt wzmacniający można otrzymać w przypadku zastosowania mniejszej ilości napełniacza o rozmiarach nanometrycznych^{314,315}. W związku z powyższym, poniżej przedstawiono przegląd literaturowy obejmujący kompozyty polimerowe zawierające nanocelulozę. Warto podkreślić, że w porównaniu do kompozytów z celulozą o rozmiarach mikrometrycznych, doniesień literaturowych jest stosunkowo niewiele.

W tabeli 4 przedstawiono aktualne publikacje dotyczące tematyki rozprawy doktorskiej, jakimi są **kompozyty polipropylenowe z nanonapełniaczem celulozowym**. Przedstawione studia literaturowe dotyczą wytwarzania kompozytów z dodatkiem nanocelulozy otrzymanej z użyciem metod mechanicznych oraz chemicznych.

Tabela 4. Przegląd literaturowy dotyczący kompozytów polipropylenowych z nanocelulozą

Typ NC	Metoda otrzymywania NC	Zawartość NC w matrycy (% mas.)	Modyfikacja napelniaacza i/lub matrycy polimerowej	Finalne parametry fizykochemiczne kompozytów polipropylenowych*	Ref.
	Hydroliza kwasowa	5 10 15	Dodatek PP-g-MAH do matrycy	• dobra przezroczystość folii dzięki równomiernej dyspersji napelniaacza • zwiększenie zawartości napelniaacza powoduje wzrost temperatury degradacji, hydrofilowości i przewodnictwa cieplnego kompozytów • zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie o 70–80% spowodowana wyższą krystalicznością NC	316
CNF	Hydroliza kwasowa (komercyjna NC)	1	Obróbka matrycy plazmą N ₂ lub O ₂ i zawiesiną alkaliczną	• zwiększenie modułu sprężystości o ~30% • obniżona barierowość dla tlenu, polepszona dla pary wodnej • problem z dyspersją napelniaacza	307
	Hydroliza kwasowa	6	Ataktyczny PP, NC zdyspergowana w surfaktancie	• dobra przezroczystość folii kompozytowych • poprawa właściwości mechanicznych (zwiększenie modułu Younga i wytrzymałości na rozciąganie) • problem z dyspersją napelniaacza	314
		6	Dodatek PP-g-MAH do matrycy	• poprawa właściwości mechanicznych (zwiększenie modułu Younga i wytrzymałości na rozciąganie) • problem z dyspersją napelniaacza	317
	Metody mechaniczne	5 10	Suszenie rozpyłowe NC, dodatek PP-g-MAH do matrycy	• lepsze właściwości mechaniczne po dodaniu kompatybilizatora • właściwości mechaniczne kompozytu uzależnione od rozmiaru cząstek napelniaacza	318

* – w odniesieniu do czystej matrycy polimerowej; ** – brak danych odnośnie metody otrzymywania

Typ NC	Metoda otrzymywania NC	Zawartość NC w matrycy (% mas.)	Modyfikacja napelniacza i/lub matrycy polimerowej	Finalne parametry fizykochemiczne kompozytów polipropylenowych*	Ref.
	Metody mechaniczne	17	Modyfikacja powierzchniowa NC bezwodnikiem alkenylobursztynowym (ASA) w N-metylo-2-pirolidonie	• polepszone właściwości nukleacyjne, reologiczne i spieniające • polepszona dyspersja napelniacza	319
	Komersyjna NC**	0,6	Dodatek polirotaksanu (PR) do matrycy	• zwiększona wytrzymałość mechaniczna (zwiększenie modułu Younga o ~100%) oraz udarności • polepszona aktywność nukleacyjna	320
	Metody mechaniczne	3	Proszkowanie NC	• zwiększona wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, brak wpływu zawartości napelniacza na udarność • polepszona dyspersja napelniacza	321
CNF	Komersyjna NC**	2	Dodatek PP-g-MAH do matrycy	• zwiększenie modułu Younga o ~87% i wytrzymałości na rozciąganie o ~38% • nieznaczne zwiększenie stabilności termicznej • polepszona dyspersja napelniacza	322
		2 4 6 8 10	Dodatek PP-g-MAH do matrycy	• obniżenie wytrzymałości na rozciąganie przy większej ilości napelniacza • problem z dyspersją napelniacza	323
	Metody mechaniczne	6	Dodatek PP-g-MAH do matrycy	• zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie o ~11%, wytrzymałości przy zginaniu o ~7% i udarności o ~23%, • polepszona dyspersja napelniacza	324
		10	Modyfikacja NC n-oktadecylem, dodatek PP-g-MAH do matrycy	• zwiększona wytrzymałość mechaniczna po dodaniu kompatybilizatora, obniżenie wytrzymałości po modyfikacji NC • mniej krystaliczność i chłonność wody, problem z dyspersją napelniacza	325

* – w odniesieniu do czystej matrycy polimerowej; ** – brak danych odnośnie metody otrzymywania

Typ NC	Metoda otrzymywania NC	Zawartość NC w matrycy (% mas.)	Modyfikacja napelniaacza i/lub matrycy polimerowej	Finalne parametry fizykochemiczne kompozytów polipropylenowych*	Ref.
	Komercyjna NC**	5	Utlennianie TEMPO i metody mechaniczne (rozdrobienie)	• obniżenie wytrzymałości na rozciąganie o ~6% oraz udarność o ~18% • niska adhezja międzyfazowa pomiędzy napelniaaczem a matrycą ograniczająca efekty wzmocnienia	326
	Metody mechaniczne	5 10 20 30	Metody mechaniczne (nanofibrylacja)	• zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie o ~59%, zginanie o ~42%, zawartość napelniaacza bez wpływu na udarność • niższa chłonność wody	327
	Hydroliza kwasowa (komercyjna NC)	1 2 3 4 6 8 10	Dodatek PP-g-MAH do matrycy	• zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, zerwanie, zginanie i udarność przy większej zawartości napelniaacza • zwiększenie kompatybilności i adhezji międzyfazowej pomiędzy napelniaaczem a matrycą	328
	Metody mechaniczne	5		• zwiększenie modułu Younga oraz wytrzymałości na rozciąganie	329
CNF					
			Modyfikacja chemiczna NC, dodatek elastomeru poliolefinowego (POE) do matrycy	• zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie o ~60%, modułu zachowawczego o ~35% oraz udarność • polepszona dyspersja napelniaacza	330
	Komercyjna NC**	0,5 1 1,5 2 2,5 3 3,5 4 4,5 5	Powierzchniowa modyfikacja NC środkami silanowymi	• polepszona dyspersja napelniaacza • zwiększenie zawartości napelniaacza wpływająca na zmniejszenie elastyczności i polepszenie udarność	331
	Metody mechaniczne	1 2 3 4 5	Modyfikacja NC za pomocą NaClO i NaOH, dodatek hemicelulozy amorficznej i PP-g-MAH do matrycy	• zwiększenie zawartości napelniaacza w matrycy powoduje zmniejszenie elastyczności i poprawę wytrzymałości na rozciąganie o ~32% oraz wytrzymałości przy zginaniu o ~29% (dla układu 3% mas.) • obniżenie stabilności termicznej, problem z dyspersją napelniaacza	332

* – w odniesieniu do czystej matrycy polimerowej; ** – brak danych odnośnie metody otrzymywania

Typ NC	Metoda otrzymywania NC	Zawartość NC w matrycy (% mas.)	Modyfikacja napelniacza i/lub matrycy polimerowej	Finalne parametry fizykochemiczne kompozytów polipropylenowych*	Ref.
CNC CNF	Komercyjna NC**	3	Powierzchniowa modyfikacja NC silanowym środkiem sprzągającym	• zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie o ~12% i modułu Younga o ~34% • poprawa kompatybilności i adhezji międzyfazowej • polepszona dyspersja napelniacza	333
	Komercyjna NC**	1 2 3 4 5	Dodatek PP-g-MAH do matrycy	• zwiększenie modułu Younga, obniżenie wytrzymałości na zginanie przy większej zawartości NC • zwiększenie stabilności termicznej • problem z dyspersją napelniacza przy większej zawartości NC (3-5% mas.)	334
CNC	Hydroliza kwasowa (komercyjna NC)	0,5 1 3 5	Dodatek środka spieniającego oraz PP-g-MAH do matrycy	• wraz ze zwiększeniem zawartości napelniacza w matrycy i po dodaniu środka spieniającego poprawa wytrzymałości na rozciąganie o ~14% i wytrzymałości na zginanie o ~26%, obniżenie udułności o ~20% • problem z dyspersją napelniacza przy większej zawartości NC (3-5% mas.)	335
		0,5 1 3 5	Dodatek PP-g-MAH do matrycy	• zwiększenie modułu sprężystości o ~30% oraz elastyczności o ~16% przy małych zawartościach napelniacza (0,5-3% mas.) • problem z dyspersją napelniacza przy większej zawartości NC (5% mas.) • zwiększenie modułu Younga o ~60%	336
	Komercyjna NC**	1 3 5	Dodatek PP-g-MAH do matrycy	• poprawa adhezji międzyfazowej • problem z dyspersją napelniacza (dla układu z NC o mniejszym współczynniku kształtu)	337

* – w odniesieniu do czystej matrycy polimerowej; ** – brak danych odnośnie metody otrzymywania

Typ NC	Metoda otrzymywania NC	Zawartość NC w matrycy (% mas.)	Modyfikacja napelniaacza i/lub matrycy polimerowej	Finalne parametry fizykochemiczne kompozytów polipropylenowych*	Ref.
		1 3 5	Dodatek PVA-co-PE do matrycy	• zwiększenie modułu Younga o ~37% oraz obniżenie wytrzymałości przy zerwaniu • lepsze właściwości nukleacyjne i większa krystaliczność kompozytów	338
			Dodatek włókien bazaltowych		
	Komercyjna NC**	0,5 1 1,5 2 2,5	modyfikowanych silanowym środkiem sprzegającym, modyfikacja chemiczna NC (acetylowanie), dodatek PP-g-MAH do matrycy	• zwiększenie właściwości mechanicznych (modułu sprężystości, wytrzymałości na rozciąganie i uderności) • problem z dyspersją napelniaacza przy większej zawartości napelniaacza	339
CNC		5 10 15 30	Suszenie rozpyłowe NC	• zwiększenie modułu sprężystości przy zginaniu o ~49% i modułu sprężystości przy rozciąganiu o ~67%, poprawa uderności o ~19% • lepsze właściwości nukleacyjne i nieznaczne zwiększenie stabilności termicznej	340
		1 3 5	Dodatek PP-g-MAH do matrycy oraz włókien sztalowych	• zwiększenie modułu sprężystości o ~60% i wytrzymałości na rozciąganie o ~10% • problem z dyspersją napelniaacza przy większej zawartości napelniaacza (5% mas.)	341
	Hydroliza kwasowa	1 5 10	Modyfikacja NC diizocyjanianem toluenu, dodatek PP-g-MAH do matrycy	• zwiększenie stabilności termicznej • problem z dyspersją napelniaacza przy większej zawartości napelniaacza (5 i 10% mas.) • poprawa wytrzymałości na rozciąganie o ~30%	342
	Komercyjna NC**	1 3 6 10	Modyfikacja NC cieczą jonową jako surfaktantem	• nieznaczne zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie oraz wytrzymałości przy zerwaniu przy mniejszych zawartościach wypełnienia matrycy (przy 3% mas.) • poprawa dyspersji napelniaacza w matrycy	343

* – w odniesieniu do czystej matrycy polimerowej; ** – brak danych odnośnie metody otrzymywania

Typ NC	Metoda otrzymywania NC	Zawartość NC w matrycy (% mas.)	Modyfikacja napelniacza i/lub matrycy polimerowej	Finalne parametry fizykochemiczne kompozytów polipropylenowych*	Ref.
	Komercyjna NC**	10 20 30 40 50 60	Dodatek PP-g-MAH do matrycy	• zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i modułu Younga wraz ze wzrostem zawartości napelniacza oraz środka kompatybilizującego (dla 10-30% mas. NC) • zwiększenie aktywności nukleacyjnej i niższa chłonność wody	344
		1	Dodatek kenafu i PP-g-MAH do matrycy	• obniżenie parametrów termomechanicznych oraz obniżenie stabilności termicznej • problem z dyspersją napelniacza	345
CNC	Hydroliza kwasowa, metody mechaniczne	2,5 5	Dodatek oligomeru etylenowo-akrylowego do matrycy	• poprawa kompatybilności z matrycą polimerową • zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu sprężystości • problem z dyspersją napelniacza	315
		2	Dodatek PP-g-MAH do matrycy	• niewielki wzrost wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości • problem z dyspersją napelniacza (liczne agregaty NC w matrycy, fazowa separacja komponentów w kompozycie)	346
CNF	Metody mechaniczne	1	Dodatek polikaprolaktonu (PCL) oraz PP-g-MAH do matrycy	• zwiększenie modułu sprężystości i aktywności nukleacyjnej • poprawa dyspersji napelniacza	347
CNC	Hydroliza kwasowa	1 2 3	Dodatek kauczuku naturalnego do matrycy, utlenianie TEMPO napelniacza	• zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, udarności i wydłużenia co spowodowane jest zwiększeniem zawartości napelniacza w matrycy • problem z dyspersją napelniacza przy wyższych zawartościach napelniacza (3% mas.)	348

* – w odniesieniu do czystej matrycy polimerowej; ** – brak danych odnośnie metody otrzymywania

Typ NC	Metoda otrzymywania NC	Zawartość NC w matrycy (% mas.)	Modyfikacja napelniacza i/lub matrycy polimerowej	Finalne parametry fizykochemiczne kompozytów polipropylenowych*	Ref.
Hydroliza kwasowa		1	Dodatek różnych rodzajów PP-g-MAH do matrycy	• zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie o ~47% i wytrzymałości przy zginaniu o ~32% oraz obniżenie udurowienia w zależności od rodzaju wykorzystanego środka kompatybilizującego • polepszona dyspersja napelniacza przy dodatku kompatybilizatora do matrycy	349
		1 1,5 2		• problem z dyspersją napelniacza • obniżenie elastyczności o ~40% oraz zwiększenie modułu Younga wraz ze zwiększeniem zawartości napelniacza	350
		5 (g/L)	Modyfikacja NC z użyciem silanów i sody oczyszczonej oraz osadzanie napelniacza na lnianych tkaninach	• zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie o ~27%, modułu sprężystości i udurowienia • niższa chłonność wody, wyższa stabilność termiczna	351
CNC	Komercyjna NC**		Modyfikacja NC z użyciem silanów	• zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie o ~10% • polepszona dyspersja napelniacza • obniżenie stabilności termicznej	352
		5 10	Utlenianie TEMPO napelniacza, dodatek żywicy akrylowej (AR) do orientowanego polipropylenu	• lepsza przepuszczalność światła oraz niska przepuszczalność tlenu • zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu sprężystości • problem z dyspersją napelniacza w matrycy	353

* – w odniesieniu do czystej matrycy polimerowej; ** – brak danych odnośnie metody otrzymywania

W przedstawionym przeglądzie literaturowym wyszczególnić można dwa typy napelniaczy celulozowych występujące w matrycy polipropylenowej – nanokryształy (CNC) oraz nanofibryle (CNF) celulozy **otrzymane różnymi technikami**. Wśród najczęściej wykorzystywanych procesów wytwarzania nanocząstek celulozy wyodrębnić można metody mechaniczne oraz hydrolizę kwasową. Ponadto na uwagę zasługuje znacząca **różnorodność stosowanej zawartości napelniacza** osnowy polimerowej plasującej się na poziomie od 0,5 do 60% mas., jak również zastosowanie **różnych metod modyfikacji nanocelulozy** w celu polepszenia jej właściwości dyspersyjno-morfologicznych, a finalnie – poprawy parametrów użytkowych kompozytów polimerowych.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego stwierdzono, że największą trudnością i wyzwaniem w wyszczególnionych pracach, było uzyskanie odpowiednich i powtarzalnych parametrów dyspersyjno-morfologicznych napelniaczy, które umożliwiłyby otrzymanie kompozytów polimerowych o bardzo dobrych cechach wytrzymałościowych oraz użytkowych. Nanoceluloza, jak omówiono we wcześniejszych rozdziałach, charakteryzuje się wysoką hydrofilowością, podczas gdy większość polimerów, w tym polipropylen, jest hydrofobowa, co stwarza **problemy z adhezją** powodując **slabą dyspersję** nanocelulozy z tendencją do **agregacji i aglomeracji**, która wpływa na właściwości mechaniczne kompozytów, a dodatkowo istnieją pewne problemy z **termostabilnością** materiału nanocelulozowego. Dodatkowo w cytowanych pracach wyszczególnić można **dużą rozbieżność w przedstawianych parametrach mechanicznych** – stosując ten sam typ napelniacza, matrycy czy modyfikatorów naukowcy otrzymują różne wyniki końcowe kompozytów polimerowych, co stanowi duży problem technologiczny, jak również przetwórczy w potencjalnej aplikacji przemysłowej tego typu materiałów.

Na rysunku 15 zobrazowano problematykę, jaka była podejmowana w omawianych publikacjach.



Rysunek 15. Problemy omawiane w doniesieniach literaturowych podczas otrzymywania kompozytów polipropylenowych z celulozowym napelniaczem nanometrycznym

Jak wspomniano powyżej, kompozyty polipropylenowe posiadały w swojej budowie różnego typu napelniacze nanocelulozowe otrzymane z wykorzystaniem różnych metod – technik mechanicznych oraz procesów chemicznych. Na podstawie przeprowadzonego stanu literaturowego kompozyty polimerowe z napelniaczem otrzymanym w wyniku

hydrolizy kwasowej charakteryzują się lepszymi cechami wytrzymałościowymi, aniżeli układy posiadające w swojej budowie nanocząstki uzyskane w wyniku stosowania technik mechanicznych. Potwierdza to, że **rodzaj wprowadzonego napelniacza oraz metoda jego wytwarzania** w dużej mierze **wpływa na finalne właściwości użytkowe materiałów kompozytowych**. Dowodem na to jest praca Jayaweera *et al.*³⁵⁰, którzy zastosowali wypełnienie matrycy polipropylenowej w postaci nanocelulozy otrzymanej w wyniku hydrolizy kwasowej, co skutkowało wytworzeniem kompozytów o zwiększonych właściwościach wytrzymałościowych, natomiast w przypadku układów polimerowych z napelniaczem wytworzonym metodami mechanicznymi stwierdzono zdecydowane obniżenie tych parametrów³²⁶. Na podstawie zestawionych wniosków z przeglądu literatury (tabela 4) można zaobserwować rozbieżność uzyskanych cech wytrzymałościowych kompozytów polimerowych zawierających tego samego typu nanocelulozę (otrzymana z użyciem takich samych metod), co może wynikać z trudności z uzyskaniem nanocząstek celulozy o powtarzalnych parametrach dyspersyjno-morfologicznych.

Warto podkreślić, że aktualne dane literaturowe **nie przedstawiają dowodów na wytwarzanie kompozytów polipropylenowych z nanonapelniaczem celulozowym otrzymanym poprzez zastosowanie metod enzymatycznych**, co stanowi niezaprzeczalną **nowość naukową dysertacji doktorskiej**. Głównym założeniem było otrzymanie nanocząstek o stałych oraz powtarzalnych właściwościach dyspersyjnych, co możliwe jest poprzez zaprojektowanie procesu enzymatycznego polisacharydu o optymalnych parametrach procesowych.

Bardzo ważnym zagadnieniem poruszonym w wielu publikacjach jest problem z **dyspersją napelniacza w matrycy polimerowej**. Jak wspomniano wcześniej, ze względu na występujące silne oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy cząsteczkami celulozy, to zagadnienie jest jak najbardziej aktualne i środowisko naukowe szuka nowych rozwiązań. Jak dotąd, w publikacjach odnotować można dwa przeważające trendy – dodatek środków kompatybilizujących do matrycy podczas przetwarzania, jak również wykorzystanie chemicznych czy fizycznych metod modyfikacji napelniacza. Zastosowanie takich procesów może wpływać na ograniczenie oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy polisacharydem, ale także prowadzić do hydrofobizacji jego powierzchni, co w przypadku układów kompozytowych polipropylen-nanoceluloza jest bardzo pożądane ze względu na możliwość poprawy adhezji międzyfazowej w kontekście uzyskania dobrych właściwości mechanicznych. Najczęściej wykorzystywanymi kompatybilizatorami są tworzywa w postaci polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym (*PP-g-MAH*) oraz poli(alkoholu winylo-co-etyleny) (*PVA-co-PE*), dzięki którym możliwa jest poprawa właściwości wytrzymałościowych^{78,286,318,324,327,336,341,346,347} oraz stabilności termicznej^{307,342,345} układów kompozytowych. Ponadto zastosowanie zarówno dodatkowych środków kompatybilizujących, ale także modyfikacji nanocelulozy, może skutkować poprawą właściwości dyspersyjnych nanonapelniacza^{307,317}. Warto jednak zaznaczyć, że omawiane doniesienia literaturowe wskazują na duże rozbieżności

w uzyskanych wynikach, ponieważ zastosowanie takich samych promotorów adhezji i/lub modyfikacji fizycznej czy chemicznej powodować może odwrotny skutek poprzez pogorszenie parametrów wytrzymałościowych^{325,332,345}, termicznych³³² czy dyspersyjnych^{325,332,345,349,350}. Przykładem takich badań jest praca Samarasekara *et al.*³⁵², którzy zastosowali funkcjonalizację nanocelulozy za pomocą środków silanowych, w wyniku czego, odnotowano pogorszenie elastyczności oraz udatności kompozytów polimerowych. Niemniej jednak, nadal **głównym problemem, w przeprowadzonych przez innych naukowców badaniach, jest uzyskanie odpowiedniej dyspersji nanonapełniacza celulozowego w matrycy polipropylenowej**, co jest nieodłącznym elementem otrzymania kompozytów polimerowych o bardzo dobrych właściwościach użytkowych, jak również wytrzymałościowych.

Z punktu widzenia założeń rozprawy **ważnym parametrem jest barierowość względem tlenu oraz pary wodnej i wysoka odporność przeciwdrobnoustrojowa**. Według aktualnej wiedzy, w literaturze można znaleźć tylko dwa doniesienia literaturowe, w których wykonano analizy barierowości kompozytów polipropylenu z dodatkiem celulozy o rozmiarach nanometrycznych. Jung *et al.*³⁰⁷ zauważyli, że obróbka plazmą matrycy polimerowej oraz zastosowanie zawiesiny alkaicznej przyczyniła się do poprawy dyspersji napełniacza, co finalnie spowodowało poprawę barierowości względem pary wodnej, aczkolwiek przepuszczalność tlenu uległa pogorszeniu. Z kolei Du *et al.*³⁵³ otrzymali układy o wysokiej transparentności oraz polepszonych parametrach barierowych na tlen, ale nie ukrywają, że i tutaj istnieje problem z odpowiednią dyspersją napełniacza w matrycy. Dodatkowo nie odnotowano badań, w których kompozyty polipropylenowe z dodatkiem nanocelulozy poddano analizie mikrobiologicznej wobec odporności na bakterie i grzyby.

Jednym ze sposobów **poprawy aktywności przeciwdrobnoustrojowej matryc polipropylenowych** jest stosowanie tlenków metali w postaci ditlenku tytanu^{354–356}, tlenku magnezu^{357–359}, tlenku miedzi^{360–362}, tlenku grafenu³⁶³ oraz tlenku cynku^{45,364,365}. Interesującym rozwiązaniem, które budzi coraz większe zainteresowanie ośrodków badawczych i przemysłu, jest stosowanie **układów hybrydowych** na bazie tlenków metali oraz nanocelulozy, jako napełniacza tworzyw sztucznych. Funkcjonalizacja odnawialnych materiałów celulozowych poprzez dodatek systemów nieorganicznych cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na korelację specyficznych zalet obu materiałów – tlenki metali posiadają unikalne właściwości fotokatalityczne i antybakteryjne³⁶⁶, natomiast nanoceluloza odznacza się wysokim współczynnikiem kształtu, bardzo dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi oraz barierowymi^{68,367,368}. Jednak uzyskanie tego typu napełniacza hybrydowego o ściśle określonych właściwościach dyspersyjno-morfologicznych oraz użytkowych jest dużym wyzwaniem. Stosowane do tej pory napełniacze hybrydowe nanoceluloza-tlenek metalu charakteryzują się m.in. właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi^{65,369–373}, wysoką odpornością na promieniowanie UV^{374,375} oraz znaczącą zdolnością sorpcyjną i zdolnością fotokatalityczną³⁷⁶, natomiast największym wyzwaniem jest ich zdolność

do tworzenia agregatów i aglomeratów^{377,378}. Ze względu na rosnące zapotrzebowanie na materiały hybrydowe, w ostatnich latach nastąpił wyraźny wzrost zainteresowania badaniami skupiającymi się na doborze odpowiedniej metody ich syntezy. Istnieją różne metody otrzymywania układów hybrydowych celuloza-tlenek metalu, w tym mieszanie mechaniczne³⁷⁹, metoda zol-żel^{380–382} oraz technika fizycznego osadzania cząstek^{383,384} czy metoda hydrotermalna^{370,385}. W przypadku niektórych metod należy jednak uwzględnić degradację materiału organicznego, czyli celulozy³⁸⁶.

W związku z tym, w niniejszej rozprawie doktorskiej **planuje się stosowanie nowych rozwiązań umożliwiających syntezę wielokomponentowych układów hybrydowych poprzez zastosowanie metody mechanochemicznej oraz solwotermicznej, które pozwolą zagwarantować otrzymanie układów hybrydowych nanoceluloza-tlenek (tlenki) metalu o funkcjonalnych właściwościach. Należy również podkreślić, że dotychczas nie stosowano napelnaczy hybrydowych na bazie nanoceluloza-tlenek (tlenki) metalu w matrycy polipropylenowej.**

4. HIPOTEZA BADAWCZA I CELE PRACY

Przeprowadzone studia literaturowe dotyczące wytwarzania nanometrycznej celulozy, jak również kompozytów polimerowych z napełniaczami celulozowymi o rozmiarach nanometrycznych, pozwoliły na zdefiniowanie problematyki badawczej stanowiącej główną motywację do podjęcia badań w ramach niniejszej dysertacji doktorskiej.

Głównym założeniem prowadzonej rozprawy doktorskiej będzie **otrzymanie materiału kompozytowego zawierającego celulozę nanometryczną charakteryzującego się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi (w tym wysoką elastycznością), odpornością przeciwdrobnoustrojową w kierunku bakterii i grzybów oraz barierowością na tlen i parę wodną**. Ważnym aspektem rozważań w rozprawie doktorskiej będzie poszukiwanie zależności pomiędzy parametrami dyspersyjno-morfologicznymi i strukturą krystaliczną otrzymanych w procesie enzymatycznym nanoceluloz a strukturą nadcząsteczkową oraz właściwościami fizykochemicznymi i użytkowymi kompozytów polimerowych. Poznanie takiej zależności jest niezbędne do zaprojektowania nowatorskich układów kompozytowych o właściwościach funkcjonalnych mogących znaleźć zastosowanie w przemyśle opakowaniowym.

Przedstawione założenia wynikające z przeprowadzonych badań literaturowych pozwoliły na sformułowanie hipotezy badawczej, celu oraz zakresu wykonanych prac eksperymentalnych.

HIPOTEZA BADAWCZA

Nanoceluloza o zdefiniowanych właściwościach strukturalno-morfologicznych, uzyskana w wyniku kontrolowanej hydrolizy enzymatycznej oraz układy o budowie hybrydowej zawierające nanometryczną celulozę umożliwią otrzymanie kompozytów polimerowych o polepszonych cechach wytrzymałościowych i właściwościach barierowych, jak również o zwiększonej odporności na działanie mikroorganizmów.

CELE PRACY

Celem przedłożonej dysertacji doktorskiej było otrzymanie nanocelulozy o zdefiniowanych parametrach dyspersyjno-morfologicznych oraz małej polidispersyjności poprzez przeprowadzenie kontrolowanej reakcji hydrolizy enzymatycznej celulozy.

Istotnym celem dysertacji było również otrzymanie materiałów kompozytowych z nanometryczną celulozą oraz zdefiniowanie zależności pomiędzy parametrami dyspersyjno-morfologicznymi otrzymanych nanoceluloz a strukturą nadmolekularną, właściwościami fizykochemicznymi i użytkowymi otrzymanych kompozytów polimerowych.

Kolejnym celem niniejszej rozprawy było zastosowanie nowych napełniaczy hybrydowych typu nanoceluloza-tlenek (tlenki metali) oraz układy nanoceluloza-sól cynkowo-amonowa w materiałach kompozytowych, gdzie priorytetową kwestią było uzyskanie poprawy właściwości barierowych na gazy i parę wodną oraz zwiększenia odporności na rozwój drobnoustrojów.

5. ZAKRES PRAC

Głównym założeniem prowadzonej rozprawy doktorskiej było otrzymanie materiału kompozytowego zawierającego celulozę nanometryczną charakteryzującego się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi (w tym wysoką elastycznością), odpornością przeciwdrobnoustrojową w kierunku bakterii i grzybów oraz barierowością na tlen i parę wodną.

Rozprawa doktorska była realizowana w **trzech nurtach badawczych** obejmujących:

- prace nad procesem enzymatycznym otrzymywania celulozy o rozmiarach nanometrycznych poprzez dobór odpowiedniego rodzaju celulozowego surowca wyjściowego, typu enzymów celulolitycznych oraz czasu prowadzonej reakcji kontrolowanej biokonwersji. W ramach tego nurtu przeprowadzono funkcjonalizację nanonapełniacza celulozowego z zastosowaniem specjalnie zaprojektowanych oraz zsyntezowanych cieczy jonowych niewymagających użycia rozpuszczalników organicznych. Ponadto scharakteryzowano właściwości strukturalne oraz dyspersyjno-morfologiczne otrzymanych napełniaczy celulozowych – **pierwszy nurt badawczy**,
- otrzymywanie oraz charakterystykę struktury nadmolekularnej, przemian fazowych, właściwości fizykochemicznych i użytkowych polimerowych materiałów kompozytowych z napełniaczami nanocelulozowymi. W ramach tego nurtu syntezowano również napełniacze hybrydowe nanoceluloza-tlenek metalu oraz przeprowadzono weryfikację możliwości ich zastosowania jako napełniacz osnowy polipropylenowej (bez rozważań właściwości użytkowych, tj. barierowości i aktywności mikrobiologicznej) – **drugi nurt badawczy**,
- prace nad otrzymaniem polipropylenowych układów kompozytowych zawierających napełniacze hybrydowe nanoceluloza-tlenek (tlenki) metali oraz nowatorskie układy nanoceluloza z solami cynkowo-amonowymi. W ramach tego nurtu przeprowadzono charakterystykę strukturalną i dyspersyjno-morfologiczną napełniaczy hybrydowych, jak również scharakteryzowano otrzymane kompozyty polimerowe, w szczególności właściwości funkcjonalne, tj. barierowość i odporność przeciwdrobnoustrojową – **trzeci nurt badawczy**.

W oparciu o postawione hipotezy, zdefiniowane główne cele pracy doktorskiej oraz wyselekcjonowane nurty badawcze, opracowano metodykę otrzymywania napełniaczy

oraz kompozytów polimerowych. Poniżej przedstawiono wykaz poszczególnych zdań (oznaczonych jako 1-19) realizowanych w ramach części doświadczalnej rozprawy.

5.1 PIERWSZY NURT BADAWCZY

1. Badania wstępne nad doбором enzymów celololitycznych oraz celuloz do przeprowadzenia hydrolizy enzymatycznej polisacharydu. Selekcja enzymów celololitycznych oraz celuloz wykorzystanych w procesach enzymatycznych.
2. Prace nad otrzymaniem celulozy nanometrycznej w wyniku prowadzenia reakcji enzymatycznych.
3. Szczegółowa charakterystyka właściwości strukturalnych oraz dyspersyjno-morfologicznych otrzymanych nanoceluloz. Zdefiniowanie efektywności przeprowadzonej reakcji hydrolizy enzymatycznej.
4. Funkcjonalizacja nanocelulozy z użyciem zaprojektowanych oraz zsyntezowanych cieczy jonowych.
5. Charakterystyka właściwości strukturalnych oraz dyspersyjno-morfologicznych sfunkcjonalizowanych nanoceluloz.

5.2 DRUGI NURT BADAWCZY

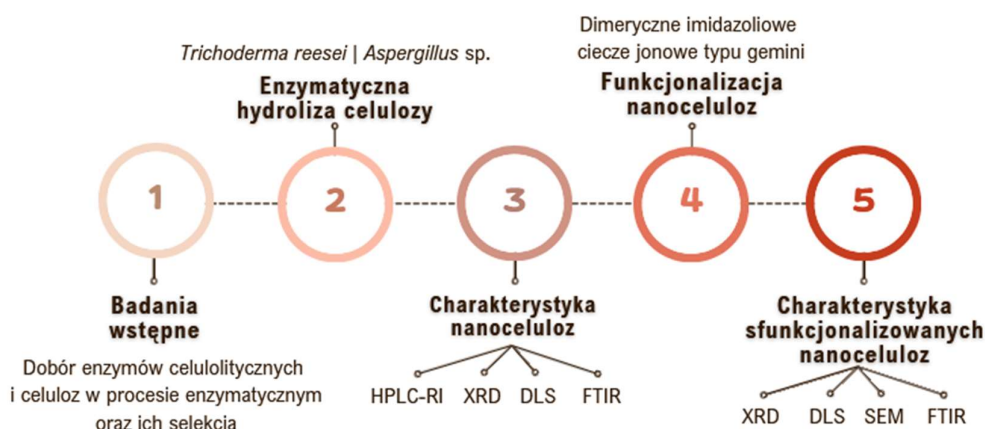
6. Otrzymanie materiałów kompozytowych z napelniaczem w postaci nanocelulozy zsyntezowanej w wyniku reakcji hydrolizy enzymatycznej oraz poddanej funkcjonalizacji cieczami jonowymi.
7. Zdefiniowanie właściwości strukturalnych, nukleacyjnych, fizykochemicznych, a także określenie parametrów mechanicznych otrzymanych kompozytów polimerowych.
8. Otrzymanie układów hybrydowych nanoceluloza-tlenek metalu zsyntezowanych z wykorzystaniem metody mechanochemicznej.
9. Charakterystyka właściwości strukturalnych, morfologiczno-dyspersyjnych oraz termicznych napelnaczy hybrydowych.
10. Otrzymanie materiałów kompozytowych z dodatkiem układu hybrydowego nanoceluloza-tlenek metalu.
11. Określenie właściwości strukturalnych, nukleacyjnych, fizykochemicznych oraz mechanicznych wytworzonych kompozytów polimerowych.

5.3 TRZECI NURT BADAWCZY

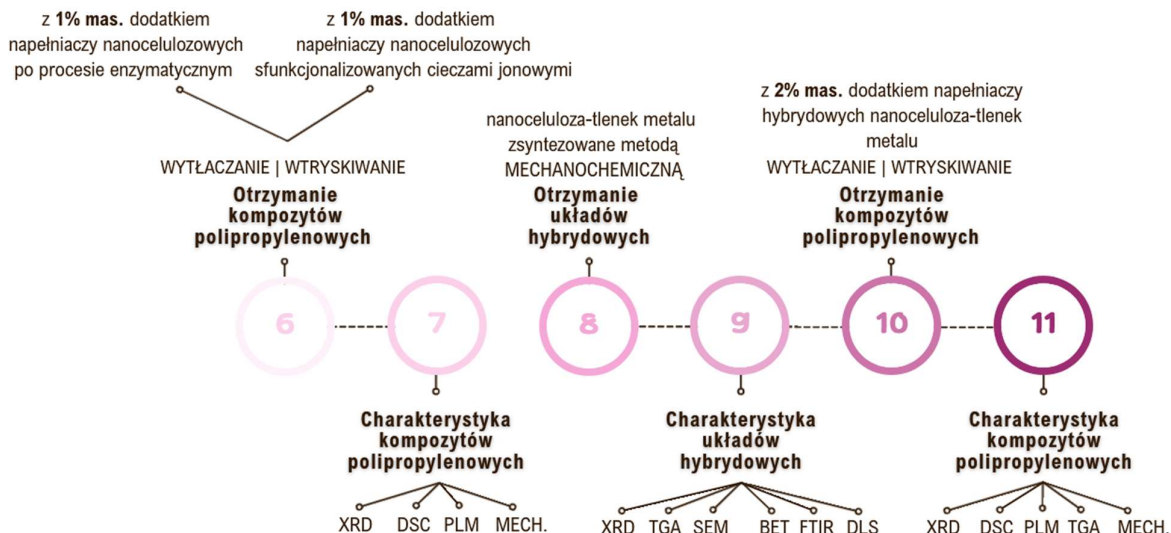
12. Otrzymanie układów hybrydowych z nanonapelniaczem celulozowym i tlenkami metali z wykorzystaniem metody solwotermicznej.
13. Charakterystyka parametrów strukturalnych, dyspersyjno-morfologicznych oraz termicznych układów hybrydowych.
14. Otrzymanie materiałów kompozytowych z napelniaczami nanoceluloza-tlenek (tlenki) metali.
15. Charakterystyka parametrów strukturalnych, fizykochemicznych, mechanicznych oraz właściwości funkcjonalnych materiałów kompozytowych.

16. Synteza nowatorskiej soli cynkowo-amonowej.
17. Charakterystyka parametrów strukturalnych, dyspersyjno-morfologicznych oraz analiza jakościowa soli cynkowo-amonowych.
18. Otrzymanie materiałów kompozytowych z dodatkiem napelniaczy nanoceluloza-sól cynkowo-amonowa.
19. Charakterystyka parametrów strukturalnych, fizykochemicznych, mechanicznych oraz właściwości funkcjonalnych kompozytów polimerowych.

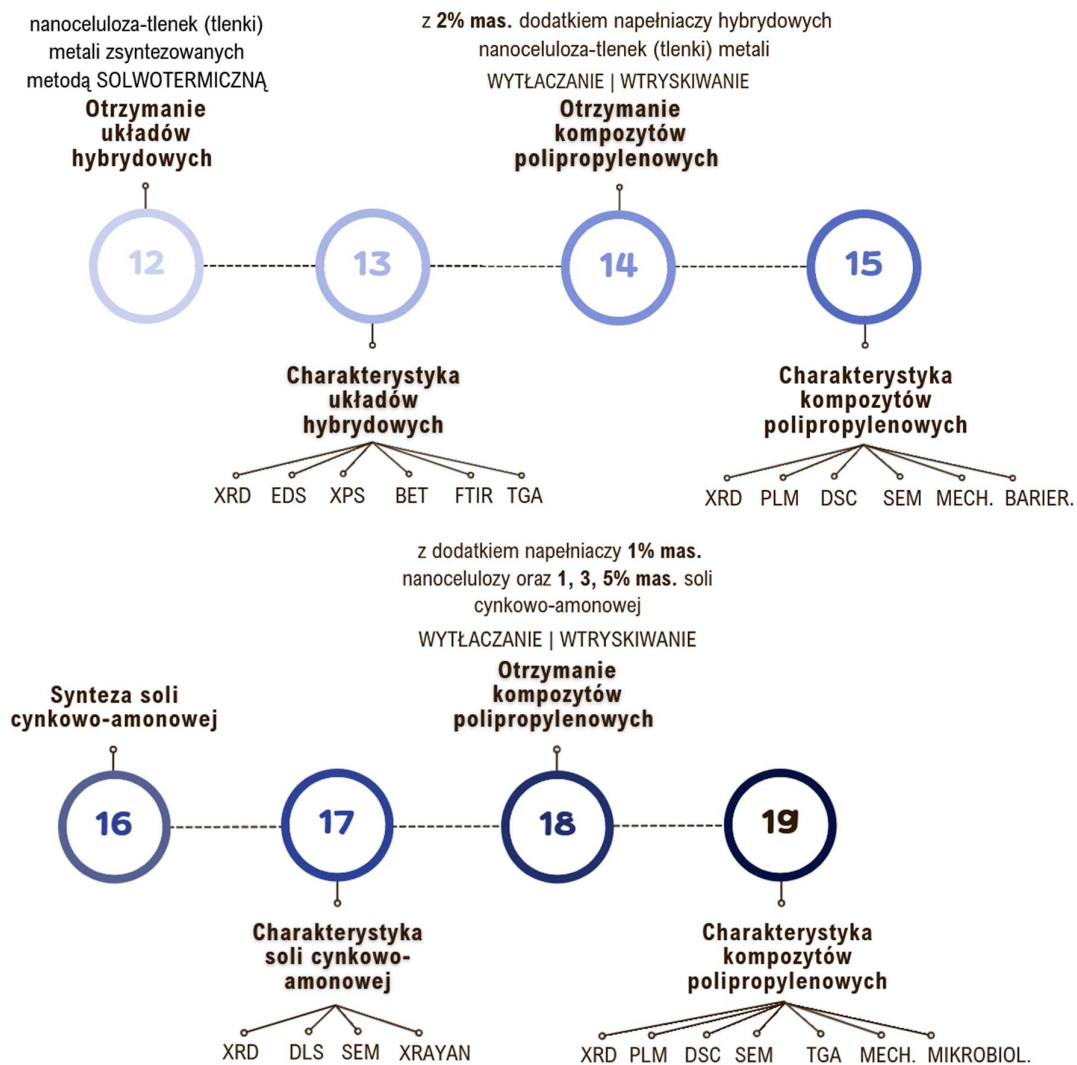
Uzyskane wyniki prac przeprowadzonych w opisanych nurtach badawczych charakteryzowały się dużym potencjałem aplikacyjnym w kierunku produkcji nowych, odpornych mikrobiologicznie kompozytów polimerowych o zwiększonych parametrach mechanicznych (w tym elastyczności) oraz polepszonej barierowości na tlen i parę wodną. Na rysunkach 16-18 zilustrowano schematy graficzne przedstawiające szczegółowo wieloetapowy zakres prac realizowanych w dysertacji doktorskiej.



Rysunek 16. Schemat graficzny przeprowadzonych prac dla *pierwszego nurtu badawczego*



Rysunek 17. Schemat graficzny przeprowadzonych prac dla *drugiego nurtu badawczego*



Rysunek 18. Schemat graficzny przeprowadzonych prac dla *trzeciego nurtu badawczego*

6. OMÓWIENIE DOROBKU NAUKOWEGO BĘDĄCEGO PODSTAWĄ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Publikacje naukowe (P1-P6) zestawione w tabeli 1, stanowią monotematyczny cykl związany z badaniami nad otrzymywaniem oraz charakterystyką napełniaczy w postaci nanocelulozy z użyciem metod enzymatycznych. Ponadto podjęta tematyka obejmuje także syntezę oraz analizę strukturalną, morfologiczno-dyspersyjną oraz fizykochemiczną napełniaczy hybrydowych nanoceluloza-tlenek (tlenki) metali metodami mechanochemiczną oraz solwotermiczną oraz soli cynkowo-amonowych o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Nieodłącznym, a zarazem kluczowym elementem tych publikacji, były badania nad wytworzeniem polipropylenowych materiałów kompozytowych zawierających powyżej wymienione napełniacze oraz zdefiniowanie ich struktury nadmolekularnej, a także właściwości fizykochemicznych i użytkowych.

Na podstawie przedstawionego na rysunkach 16-18 schematu graficznego przedłożona dysertacja doktorska była realizowana w **trzech** głównych nurtach badawczych, które zostały omówione w poniższych rozdziałach rozprawy. Szczegółowy opis przeprowadzonych badań oraz uzyskane wyniki opisano w publikacjach załączonych w rozdziale 10.

6.1 ENZYMATYCZNY PROCES OTRZYMYWANIA NANOCELULOZY (PIERWSZY NURT BADAWCZY)

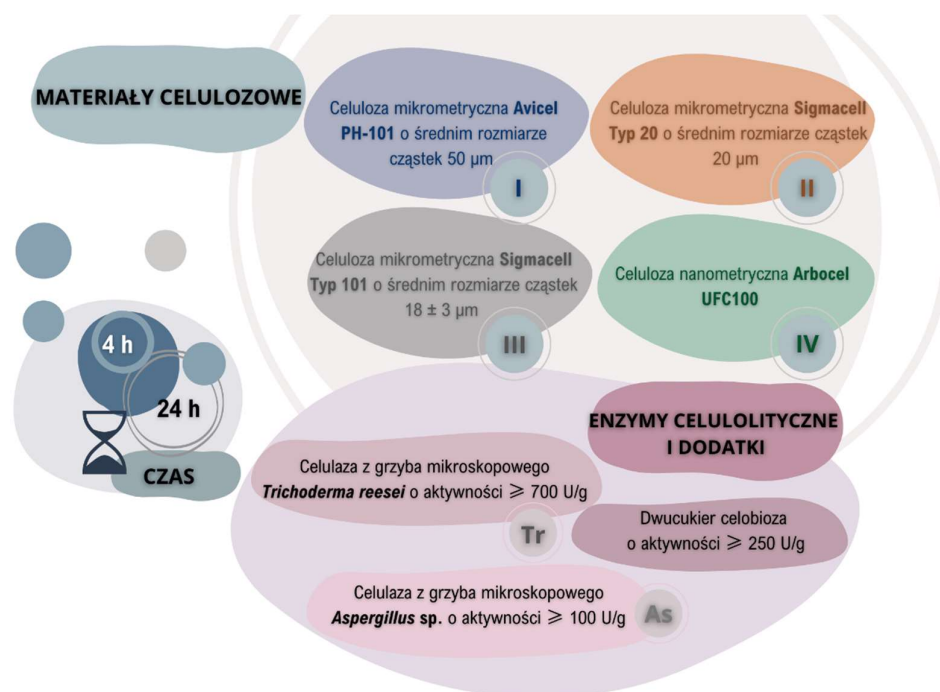
Hydroliza enzymatyczna celulozy jest jedną z kilku metod otrzymywania celulozy o rozmiarach nanometrycznych, co zostało szeroko opisane w rozdziale 3.3. *Nanoceluloza*. W przeprowadzonym przeglądzie literaturowym wykazano, że dotychczas otrzymywana nanoceluloza poprzez zastosowanie metod mechanicznych i/lub chemicznych charakteryzuje się wieloma wadami, a jedną z nich jest problem z uzyskaniem ściśle zdefiniowanych i powtarzalnych parametrów dyspersyjno-morfologicznych nanocząstek. Interesującą alternatywą wobec produkcji tego nanometrycznego polisacharydu może być zastosowanie kontrolowanego procesu hydrolizy enzymatycznej z użyciem enzymów celulolitycznych pochodzących z grzybów mikroskopowych. **W związku z tym, nienotowaną dotąd nowością naukową niniejszej rozprawy doktorskiej jest otrzymanie nanocelulozy o ściśle zdefiniowanych właściwościach dyspersyjno-morfologicznych poprzez wykorzystanie reakcji enzymatycznych.** Przeprowadzenie badań umożliwiło zaprojektowanie wysokowydajnego procesu enzymatycznego do produkcji nanocząstek celulozy o powtarzalnych właściwościach strukturalnych i fizykochemicznych, co jest istotne w kontekście ich zastosowania w roli napełniacza tworzyw sztucznych. Te kwestie są kluczowe przy projektowaniu m.in. polimerowych materiałów opakowaniowych odznaczających się wysoką barierowością na tlen i parę wodną oraz charakteryzujących się ściśle założonymi właściwościami wytrzymałościowymi. Wyniki przedstawionych kwestii były przedmiotem **publikacji P1, P2 oraz P3.**

Na uwagę zasługuje także fakt, że nanoceluloza posiada wzmożoną tendencję do agregacji i aglomeracji, co niezwykle utrudnia jej zastosowanie w przetwórstwie podczas otrzymania kompozytów polimerowych o obiecujących właściwościach m.in. mechanicznych. Dlatego też, otrzymaną nanocelulozę sfunkcjonalizowano w wyniku reakcji ze specjalnie zaprojektowanymi oraz zsyntezowanymi dimerycznymi imidazoliowymi cieczami jonowymi typu gemini o różnej długości łańcucha alifatycznego. Podjęte badania pozwoliły na **funkcjonalizację napelnacza celulozowego z użyciem innowacyjnych modyfikatorów, co zapewniło utworzenie stabilnej struktury przestrzennej pomiędzy nanocząstkami polisacharydów, ograniczając tworzenie agregatów**. Należy również zauważyć, że synteza cieczy jonowych typu gemini i ich zastosowanie do funkcjonalizacji nanomateriałów celulozowych z potencjalnym wykorzystaniem jako napelnaczy w matrycach polimerowych, nie zostało wcześniej opisane. Wyniki tych badań zostały omówione w **publikacji P4**.

6.1.1 BADANIA WSTĘPNE DOTYCZĄCE KONTROLOWANEGO PROCESU ENZYMATYCZNEGO

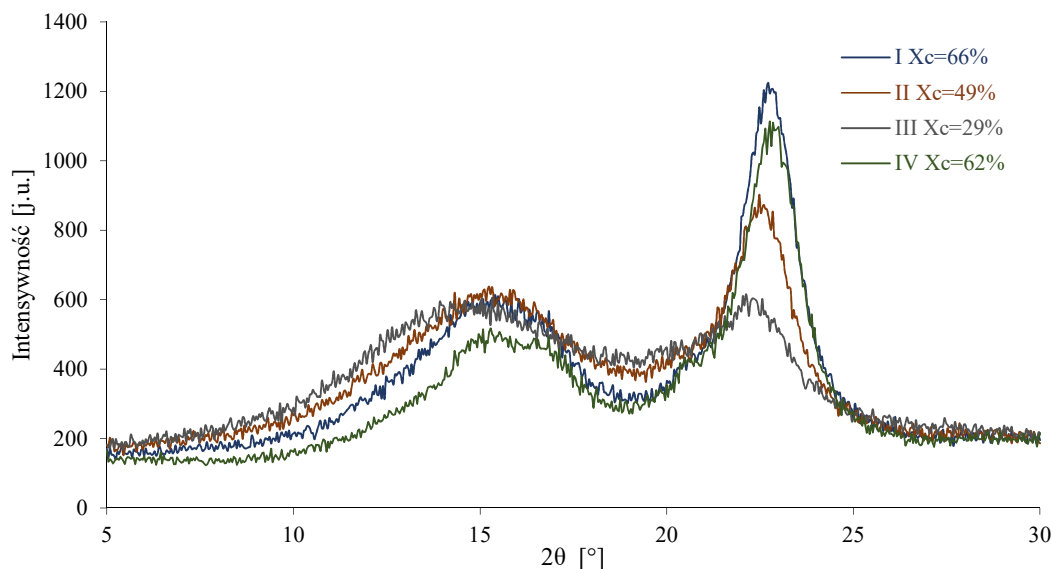
Pierwszym etapem było podjęcie badań wstępnych dotyczących kontrolowanej hydrolizy enzymatycznej z zastosowaniem różnych warunków prowadzenia procesu, w tym czasu reakcji. Ponadto analizowano wpływ enzymów celulolitycznych o zróżnicowanej aktywności enzymatycznej, jak również rodzaju celulozy natywnej na przebieg procesu biokonwersji. Przeprowadzenie takich badań miało na celu wybór optymalnych warunków hydrolizy oraz surowców celulozowych w kierunku zaprojektowania wysokowydajnej reakcji enzymatycznej odznaczającej się wysokim stężeniem powstającego monosacharydu (glukozy) w roztworze poreakcyjnym oraz otrzymaniem cząstek celulozy o znaczącym udziale rozmiaru nanometrycznego. Hydroliza enzymatyczna celulozy została przeprowadzona we współpracy z Katedrą Chemii Wydziału Technologii Drewna Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu.

Proces hydrolizy enzymatycznej celuloz przeprowadzono w dwóch etapach. Pierwszym z nich była wstępna półgodzinna preinkubacja **czterech rodzajów materiałów celulozowych** (rys. 19) w buforze cytrynianowym. W kolejnym etapie przeprowadzono reakcję właściwej kontrolowanej biokonwersji celuloz poprzez zastosowanie **dwóch różnych czasów reakcji – 4 oraz 24 godzin** w obecności buforu cytrynianowego, enzymów celulolitycznych pochodzących od grzybów mikroskopowych *Trichoderma reesei* i *Aspergillus sp.* i/lub dodatku dwucukru – **celobiozy**. Na rysunku 19 zilustrowano wykorzystane do badań materiały celulozowe oraz typy enzymów celulolitycznych wraz z dodatkami.



Rysunek 19. Opis materiałów stosowanych w pracy

Materiały celulozowe, które stosowano w przeprowadzonych procesach enzymatycznych, różniły się średnim rozmiarem cząstek, ale także strukturą nadcząsteczkową. Rentgenogramy natywnych celuloz wraz z wyznaczonym stopniem krystaliczności przedstawiono na rysunku 20. Ponadto należy wspomnieć, że stosowana w badaniach komercyjna celuloza nanometryczna Arbocel UFC100, według informacji otrzymanych przez producenta, została wyprodukowana poprzez zastosowanie hydrolizy kwasowej.



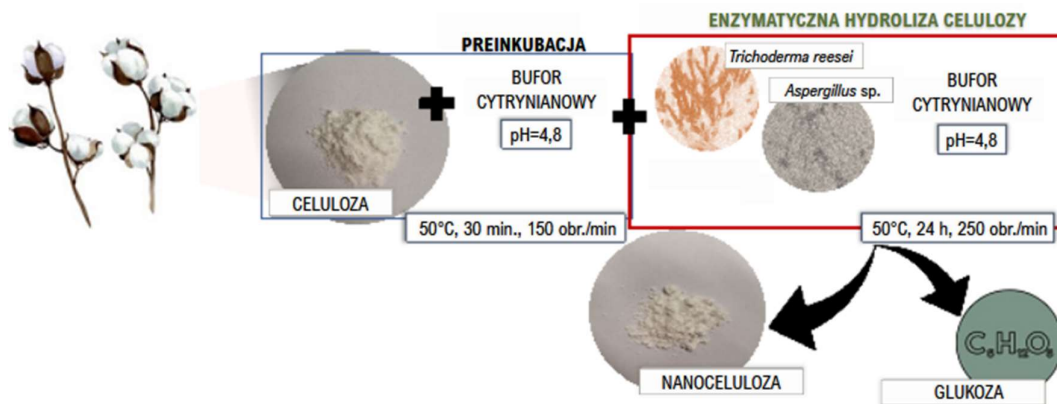
Rysunek 20. Krzywe rentgenograficzne celuloz natywnych (I – celuloza mikrometryczna Avicel PH-101, II – celuloza mikrometryczna Sigmacell Typ 20, III – celuloza mikrometryczna Sigmacell Typ 101, IV – celuloza nanometryczna Arbocel UFC100)

Do procesów enzymatycznych wykorzystano także enzymy celulolityczne różniące się między sobą aktywnością enzymatyczną, jak również składem węglowodanów wchodzących w ich budowę. Celulaza pochodząca od mikroorganizmu rodzaju *Trichoderma* posiadała w swojej budowie dwie egzoglukanazy, co najmniej pięć endoglukanaz oraz dwie β -glukozydazy, natomiast w enzymie z *Aspergillus sp.* wyróżnić można szerokie spektrum węglowodanów, w tym egzoglukanazy, endoglukanazy, β -glukozydazy hemicelulazy, pektynazy, lipazy, arabanazy, ksylanazy, porteazy, β -galaktozydazy, taninazy, keratynazy, kutynazy oraz oksydazy alkoholu arylowego.

Rezultatem przeprowadzonego procesu było otrzymanie 32 układów. Skuteczność reakcji hydrolizy enzymatycznej potwierdzono badaniami chromatograficznymi oraz strukturalnymi (XRD). Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych stwierdzono, że podczas reakcji hydrolizy enzymatycznej możliwe jest otrzymanie dwóch produktów reakcji – **glukozy** w roztworze poreakcyjnym oraz **nanocelulozy**. Efektywność procesu określono poprzez zdefiniowanie stężenia monosacharydu w roztworze poreakcyjnym. Jak powszechnie wiadomo, procesy enzymatyczne najczęściej wykorzystywane są do otrzymywania glukozy w przeznaczeniu do produkcji m.in. biopaliw, aczkolwiek są też ważnym czynnikiem w celu określenia wydajności procesu. Drugi z otrzymanych produktów reakcji – nanocelulozę, zbadano z wykorzystaniem techniki rentgenograficznej, w której zauważono wyraźne zmiany w strukturze nadcząsteczkowej, a w szczególności w stopniu krystaliczności otrzymanych nanoceluloz.

Głównym kryterium, którym kierowano się w celu określenia optymalnych warunków prowadzenia procesu oraz doboru substratów celulozowych do otrzymania cząstek nanometrycznych celulozy w reakcji enzymatycznej, był pomiar stężenia glukozy w roztworze poreakcyjnym. Stwierdzono, że wydajność procesu hydrolizy enzymatycznej uzależniona była od czasu prowadzenia reakcji, rodzaju wykorzystanej celulozy natywnej, ale także od zastosowanego kompleksu enzymów. Odnotowano, że dodatek celobiozy do „koktajli” enzymatycznych inhibował efektywność reakcji dla każdej z celuloz, co powodowało otrzymanie mniejszej ilości monosacharydu aniżeli w innych badanych układach, a dodatkowo wydłużenie czasu reakcji do 24 godzin dla tych układów nie wpływało na zwiększenia stężenia glukozy. W przypadku stosowania enzymów z mikroorganizmów rodzaju *Trichoderma* oraz *Aspergillus sp.* bez dodatku celobiozy zanotowano zwiększenie wydajności procesu, aczkolwiek największe różnice zauważono dla 24 godzinnej hydrolizy. Ponadto ważnym parametrem selekcji warunków prowadzenia reakcji enzymatycznych był także odpowiedni dobór celulozy natywnej, a w szczególności jej struktury nadcząsteczkowej oraz rozmiaru cząstek w celu kontroli efektywności przebiegu procesu enzymatycznego. Stwierdzono, że polisacharyd o rozmiarze mikrometrycznym, wyróżniający się większą zawartością obszarów amorficznych, był bardziej podatny na działanie enzymów celulolitycznych w kontekście konwersji do większej ilości cząstek nanometrycznych celulozy.

Przeprowadzone badania wstępne pozwoliły na selekcję układów wykorzystanych do dalszych etapów realizacji rozprawy doktorskiej. Wytypowano cztery celulozy, jeden czas reakcji oraz dwa enzymy celulolityczne. Na rysunku 21 przedstawiono schemat graficzny zaprojektowanego i realizowanego, w niniejszej rozprawie doktorskiej, procesu enzymatycznego.



Rysunek 21. Przebieg hydrolizy enzymatycznej realizowanej w rozprawie doktorskiej

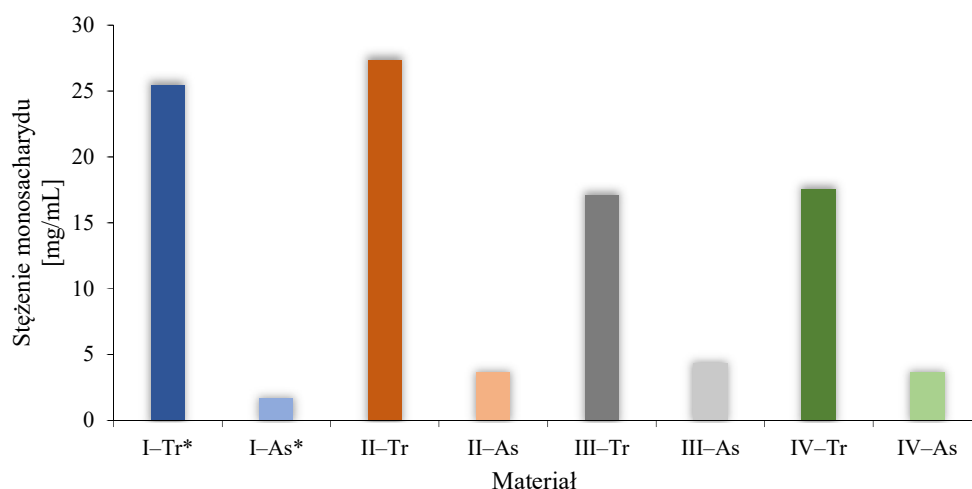
Dodatkowo opis wraz z oznaczeniami wyselekcjonowanych układów stosowanych w dalszych etapach w dysertacji doktorskiej został zestawiony w tabeli 5.

Tabela 5. Opis wraz z oznaczeniami układów stosowanych w pracy

Material celulozowy	Czas prowadzenia procesu [h]	Enzym celulolityczny	Oznaczenie próbki stosowane w pracy
Avicel PH-101	24	—————	I
		<i>Trichoderma reesei</i>	I–Tr
		<i>Aspergillus sp.</i>	I–As
Sigmacell Typ 20		—————	II
		<i>Trichoderma reesei</i>	II–Tr
		<i>Aspergillus sp.</i>	II–As
Sigmacell Typ 101		—————	III
		<i>Trichoderma reesei</i>	III–Tr
		<i>Aspergillus sp.</i>	III–As
Arbocel UFC100		—————	IV
		<i>Trichoderma reesei</i>	IV–Tr
		<i>Aspergillus sp.</i>	IV–As

6.1.2 OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ NAD OTRZYMYWANIEM NANOMETRYCZNEJ CELULOZY W REAKCJI HYDROLIZY ENZYMATYCZNEJ

Jak wspomniano w poprzednich rozdziałach dysertacji doktorskiej, wydajność enzymatycznej hydrolizy celulozy uzależniona jest od wielu czynników, dlatego ważne jest, aby ściśle kontrolować przebieg reakcji biokonwersji polisacharydu. Jednym z parametrów pozwalającym na weryfikację efektywności hydrolizy było wyznaczenie zawartości monosacharydu w roztworze poreakcyjnym. Na rysunku 22 zilustrowano wyniki analiz chromatograficznych dla badanych eluentów, natomiast w tabeli 6 zestawiono wartości stopnia krystaliczności nanoceluloz po procesie enzymatycznym. Wykorzystane dane zostały zaprezentowane w publikacji P1, P2 oraz w materiałach konferencyjnych*.



* – dane opublikowane w materiałach konferencyjnych (Zielińska Daria, Borysiak Sławomir. *Kompozyty polimerowe z napelniającymi odnawialnymi*, Modyfikacja polimerów: stan i perspektywy w roku 2023, ISBN 978-83-86520-26-8, 2023, 269-277)

Rysunek 22. Stężenie glukozy w roztworach poreakcyjnych

Zauważono, że efektywność procesu hydrolizy enzymatycznej (monitorowana poprzez pomiar stężenia monosacharydu) uzależniona jest od typu zastosowanego enzymu celulolitycznego, ale także od rodzaju wykorzystanej celulozy natywnej. Najwyższą wydajność hydrolizy zaobserwowano dla procesu katalizowanego enzymem celulolitycznym *Trichoderma reesei* charakteryzującego się wyższą aktywnością enzymatyczną, z kolei dla kompleksu enzymatycznego pochodzącego z mikroorganizmu *Aspergillus sp.*, w przypadku każdego badanego materiału, zanotowano znacznie niższą efektywność reakcji. Otrzymane wyniki idealnie korelują z przeprowadzonymi badaniami strukturalnymi (dane z tabeli 6), w których stwierdzono wyraźne zmiany w strukturze nadcząsteczkowej otrzymanych nanoceluloz. Obróbka celulozy enzymem rodzaju *Trichoderma* spowodowała znaczące zwiększenie stopnia krystaliczności

nanoceluloz nawet o ponad 50% w stosunku do celulozy natywnej (np. III), natomiast dla nanoceluloz otrzymanych w wyniku reakcji z celulazą z *Aspergillus sp.* odnotowano nieznaczne zmiany tego parametru.

Uzyskane wyniki dla procesu z zastosowaniem enzymu *Aspergillus sp.* wynikają z faktu, że w początkowym etapie procesu hydrolizie ulegają obszary amorficzne, a w kolejnym frakcje krystaliczne, co znajduje potwierdzenie w literaturze^{147,148}. Zauważalne zmiany w efektywności biokonwersji celulozy można wytłumaczyć tym, że w przypadku celuloz o większej zawartości obszarów amorficznych, biokonwersja jest bardziej dynamiczna w początkowych etapach procesu, jednakże w dalszych etapach wydajność reakcji może zostać spowolniona. Ponadto obserwowany efekt działania enzymów celulolitycznych może również wskazywać na akumulację produktów hamujących reakcję, co z kolei przekłada się na niższą wydajność hydrolizy. Z kolei enzymy występujące w celulazie z *Trichoderma reesei* mają predyspozycję do „atakowania” tylko części amorficznych, co w konsekwencji prowadzi do otrzymywania nanokrystalitów i w efekcie doprowadza do większej wydajności procesu biokonwersji oraz zwiększenia stopnia krystaliczności. Można więc założyć, że efekt synergistyczny i korelacja odpowiednich enzymów celulolitycznych mogą prowadzić do zwiększenia wydajności enzymatycznej hydrolizy celulozy oraz do uzyskania nanocelulozy charakteryzującej się dużym stopniem krystaliczności.

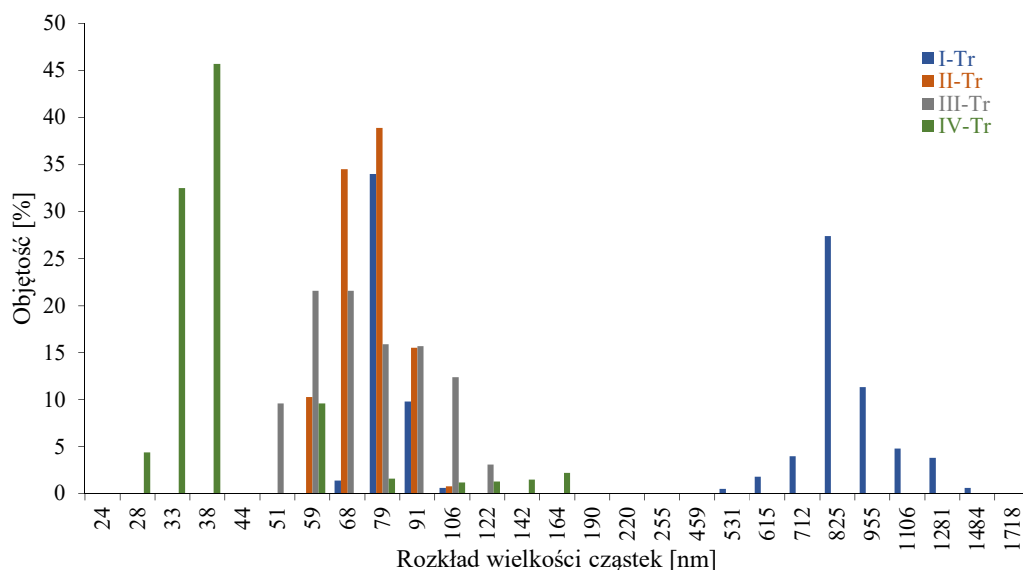
W dalszej części badań zdefiniowano parametry dyspersyjno-morfologiczne nanoceluloz. W tabeli 6 przedstawiono wybrane wyniki wielkości cząstek wyznaczonych z użyciem techniki dynamicznego rozpraszania światła, które były częścią badań w publikacji **P1**, **P2**, **P3** oraz w materiałach konferencyjnych*. Dodatkowo w tabeli zestawiono wartości stopnia krystaliczności otrzymanych nanoceluloz.

Tabela 6. Parametry dyspersyjne oraz stopień krystaliczności otrzymanych nanoceluloz

	Stopień krystaliczności [%]	Rozkład wielkości cząstek [nm]	Maksymalny udział objętościowy cząstek celulozy [%]	Polidispersyjność, PDI
I-Tr	70	68 – 106 531 – 1480	78 nm – 34,0 825 nm – 27,4	0,504
I-As	55	68 – 164* 2670 – 4800*	106 nm – 24,1* 3580 nm – 18,7*	b.d.
II-Tr	56	59 – 106	79 nm – 38,9	0,105
II-As	43	106 – 255 459 – 1484	220 nm – 13,0 955 nm – 11,5	0,277
III-Tr	51	51 – 122	68 nm – 21,6	0,181
III-As	32	91 – 255	106 nm – 27,7	0,217
IV-Tr	70	27 – 164	40 nm – 45,7	b.d.
IV-As	65	79 – 142 2670 – 4800	106 nm – 25,3 3580 nm – 18,4	b.d.

b.d. – brak danych; * – dane opublikowane w materiałach konferencyjnych (Zielińska Daria, Borysiak Sławomir. *Kompozyty polimerowe z wypełniaczami odnawialnymi*, Modyfikacja polimerów: stan i perspektywy w roku 2023, ISBN 978-83-86520-26-8, 2023, 269-277)

Jednym, z głównych czynników decydujących o zmianach w charakterystyce dyspersyjnej nanoceluloz, jest rodzaj zastosowanego enzymu celulolitycznego. Otrzymane cząstki polisacharydu w wyniku zastosowania enzymów celulolitycznych pochodzących z grzybów mikroskopowych charakteryzowały się występowaniem cząstek nanometrycznych, ale również frakcji mikrometrycznych, co jednoznacznie wskazuje, jak kluczowy jest dobór odpowiedniej celulazy w procesie enzymatycznym. Nanoceluloza otrzymana w wyniku działania enzymów z *Aspergillus sp.* cechowała się wzmożoną tendencją do agregacji, co jest zauważalne poprzez uzyskanie cząstek zarówno nano-, jak i mikrometrycznych. Otrzymanie takiego rozrzutu wielkości cząstek dla wspomnianej nanocelulozy pozwala stwierdzić, że skuteczność modyfikacji celulazą *Aspergillus sp.* jest raczej niska. Jednakże należy podkreślić, że najbardziej znaczące zmiany zauważono dla materiałów otrzymanych w wyniku hydrolizy enzymatycznej z wykorzystaniem celulazy pochodzącej z mikroorganizmu *Trichoderma reesei*, gdzie uzyskany rozmiar cząstek nie przekraczał 164 nm. W tabeli 6 przedstawiono ogólne zestawienie rozmiarów cząstek nanoceluloz, natomiast na rysunku 23 zobrazowano zawartość poszczególnych frakcji nanometrycznej w stosowanych wypełniaczach celulozowych.

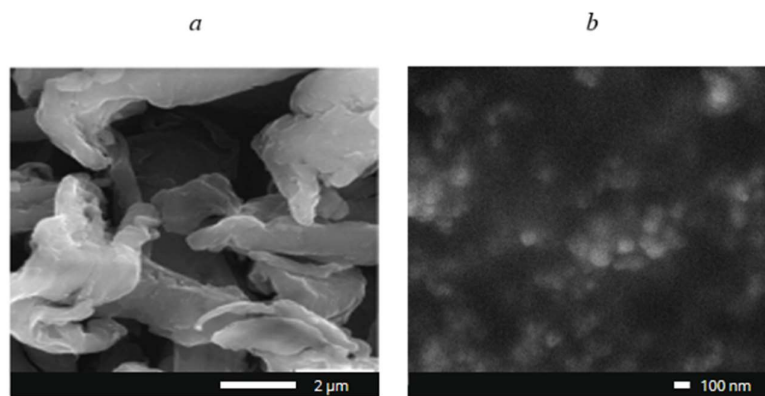


Rysunek 23. Rozkład wielkości cząstek nanoceluloz otrzymanych w wyniku kontrolowanej biokonwersji celulozy z wykorzystaniem celulozy *Trichoderma reesei*

Odnotowano, że kluczowy wpływ na zawartość frakcji nanometrycznej ma struktura nadcząsteczkowa, a w szczególności stopień krystaliczności natywnej celulozy (I, II, III). Stwierdzono, że w przypadku wykorzystania celulozy charakteryzującej się największą krystalicznością (I – 66%), uzyskano około 45% cząstek nanometrycznych (poniżej 100 nm) w całej objętości próbki. W przypadku materiałów o mniejszym stopniu krystaliczności (II ($X_c=49\%$), III ($X_c=29\%$)) uzyskano znacznie więcej cząstek celulozy w skali nanometrycznej – około 85-90%. Uzyskane wyniki świadczą o tym, że w przypadku zastosowania enzymu *Trichoderma reesei* zawierającego w budowie dwie celobiohydrolazy występuje głównie depolimeryzacja celulozy w obszarach amorficznych, dlatego w surowcach celulozowych o mniejszym stopniu krystaliczności stwierdzono większą efektywność powstawania cząstek o rozmiarach nanometrycznych.

Dodatkowo podjęto się próby przeprowadzenia hydrolizy enzymatycznej komercyjnej nanocelulozy (IV) w celu sprawdzenia, czy jest możliwe uzyskanie frakcji nanocelulozy o jeszcze mniejszym rozmiarze cząstek, co było przedmiotem publikacji P2. Należy podkreślić, że nanoceluloza komercyjna otrzymana w reakcji hydrolizy kwasowej (według informacji uzyskanej od producenta) charakteryzuje się również dużą tendencją do aglomeracji. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że zastosowanie enzymu *Trichoderma reesei* spowodowało uzyskanie frakcji celulozy nanometrycznej o rozmiarze poniżej 40 nm w ilości około 80%. Opracowana metoda hydrolizy enzymatycznej może być bardzo dobrym narzędziem do zmniejszenia rozmiaru i zwiększenia ilości frakcji nanometrycznej nanoceluloz charakteryzujących się małą powtarzalnością cząstek, co zostało potwierdzone w powyższych badaniach.

Ważnym elementem badań było określenie kształtu otrzymanych nanoceluloz w wyniku przeprowadzonych procesów enzymatycznych. W tym celu wykorzystano badania elektronowej mikroskopii skaningowej, których wybrane wyniki zostały zilustrowane na rysunku 24.



Rysunek 24. Kształt mikrometrycznej celulozy Avicel PH-101 przed obróbką enzymatyczną (a) oraz nanocelulozy otrzymanej podczas procesu enzymatycznego z wykorzystaniem enzymu *Trichoderma* (b)

Proces hydrolizy enzymatycznej ma także wpływ na finalny kształt nanocząstek zhydrolizowanego materiału celulozowego – w każdej z otrzymanych nanoceluloz stwierdzono obecność sferycznych nanocząstek polisacharydowych. Niemniej jednak, taką tendencją występowania cząstek sferycznych charakteryzują się układy, w których zastosowano dodatek enzymu celulolitycznego z mikroorganizmu *Trichoderma reesei*, co zostało potwierdzone w **publikacji P3**.

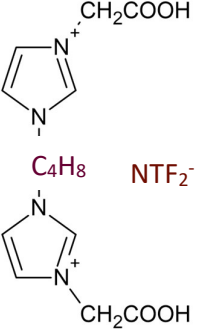
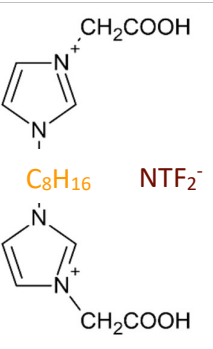
Na podstawie przeprowadzonych badań w ramach **pierwszego nurtu** otrzymano bardzo interesujące zależności, które pozwoliły na sformułowanie najważniejszych wniosków, będących rezultatem **publikacji P1, P2 oraz P3**:

- wydajność biokonwersji celulozy zależy od rodzaju zastosowanego enzymu celulolitycznego, ale także od typu wyjściowego surowca celulozowego i parametrów prowadzonego procesu,
- najwyższą efektywność procesu hydrolizy enzymatycznej zaobserwowano przy zastosowaniu kompleksu enzymatycznego z mikroorganizmu rodzaju *Trichoderma*, co potwierdzono otrzymaniem większej ilości glukozy, wyższych wartości stopnia krystaliczności oraz większej ilości nanocząstek celulozy w porównaniu do użycia enzymu celulolitycznego z *Aspergillus sp.*,
- hydroliza enzymatyczna odpowiednio dobranym enzymem ma kluczowy wpływ na uzyskanie napelniacza o większej zawartości cząstek nanometrycznych i małej polidispersyjności,
- określono zależność pomiędzy strukturą nadmolekularną celulozy mikrometrycznej a efektywnością procesu hydrolizy enzymatycznej i zawartością otrzymanych cząstek celulozy o rozmiarze nanometrycznym.

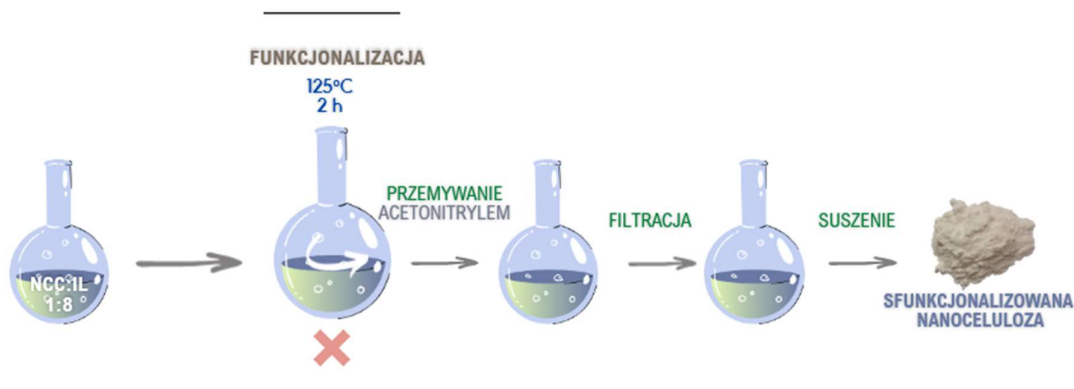
Ponadto w ramach realizacji nurtu pierwszego przeprowadzono **funkcjonalizację nanocelulozy** otrzymaną w wyniku zastosowania reakcji enzymatycznych polisacharydu z użyciem **dimerycznych cieczy jonowych**. Podjęte działania były przedmiotem **publikacji P4**. Funkcjonalizacja polisacharydu dimerycznymi imidazoliowymi cieczami jonowymi typu gemini o różnej długości łańcucha alifatycznego miała na celu utworzenie

stabilnej struktury przestrzennej pomiędzy nanocząstkami celulozy, co finalnie prowadzić może do ograniczenia tworzenia agregatów. Warto zaznaczyć, że **nienotowaną nowością naukową jest zastosowanie dimerycznych imidazoliowych cieczy jonowych typu gemini niewymagających zastosowania rozpuszczalników organicznych jako efektywnych modyfikatorów nanocelulozy.** Wzory chemiczne oraz oznaczenia zaprojektowanych oraz zsyntezowanych związków dimerycznych stosowanych w badaniach zestawiono w tabeli 7. Synteza cieczy jonowych została przeprowadzona we współpracy ze śp. dr hab. Andrzejem Skrzypczakiem, pracownikiem Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Tabela 7. Spis stosowanych cieczy jonowych w dysertacji doktorskiej

	Nazwa	Wzór
IL1	di(bis(trifluorometylosulfonylo)imidek) 3,3'-[1,4- butan]- bis(1-karboksymetyloimidazoliowy)	
IL2	di(bis(trifluorometylosulfonylo)imidek) 3,3'-[1,8- oktan]- bis(1-karboksymetyloimidazoliowy)	

Reakcje funkcjonalizacji, określane również jako estryfikacja, z użyciem cieczy jonowych typu gemini przeprowadzono dla nanocelulozy otrzymanej w wyniku reakcji enzymatycznej z mikroorganizmem rodzaju *Trichoderma* (**II-Tr**), której przebieg został zilustrowany na rysunku 25, a dokładny proces został opisany w publikacji P4.



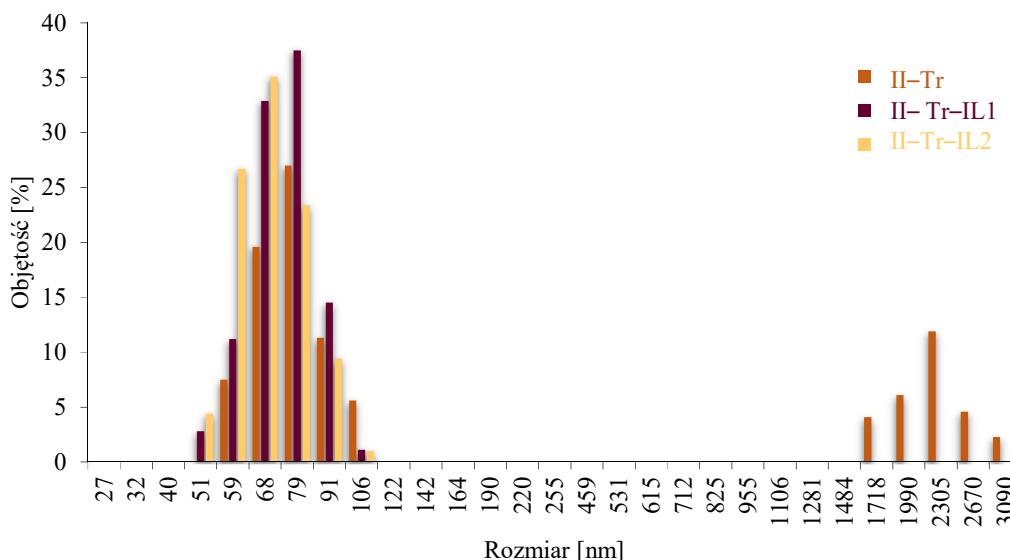
Rysunek 25. Schemat graficzny przebiegu funkcjonalizacji nanocelulozy z użyciem cieczy jonowych typu gemini

Zauważono, że zastosowany proces znacząco wpłynął na strukturę chemiczną zmodyfikowanych nanoceluloz. Zmiany w strukturze chemicznej nanonapełniaczy

celulozowych potwierdzają skuteczność przeprowadzonej modyfikacji chemicznej za pomocą imidazoliowych cieczy jonowych, o czym świadczy uzyskanie dodatkowych pasm pochodzących od wiązań karbonylowych (C=O) oraz zmniejszenie intensywności pasm pochodzących od grup hydroksylowych. Dowodzi to efektywnej reakcji funkcjonalizacji przeprowadzonej pomiędzy grupami karboksylowymi obecnymi w cieczach jonowych a grupami hydroksylowymi w materiale nanocelulozowym.

Jednak badania strukturalne wykazały, że przeprowadzenie modyfikacji chemicznej za pomocą imidazoliowych cieczy jonowych nie spowodowało zmian w strukturze krystalicznej. Wy tłumaczeniem takiego efektu działania imidazoliowych cieczy jonowych może być fakt, że doszło do efektywnej reakcji grup karboksylowych cieczy jonowych z grupami hydroksylowymi (-OH) celulozy bez ingerencji związków dimerycznych w wiązania glikozydowe polisacharydu.

Ponadto stwierdzono wyraźne zmiany w parametrach dyspersyjnych otrzymanych nanoceluloz. Wyniki przeprowadzonych analiz przedstawiono na rysunku 26.

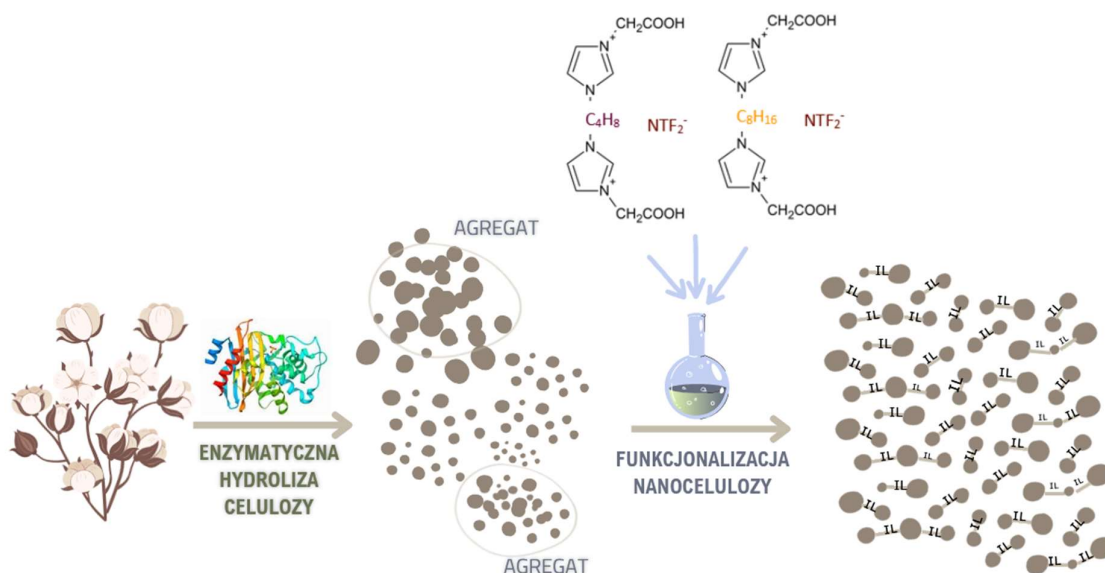


Rysunek 26. Rozkład wielkości cząstek nanoceluloz przed i po procesie funkcjonalizacji

Badania potwierdziły, że chemiczna modyfikacja cieczami jonowymi ma znaczący wpływ na właściwości dyspersyjne otrzymanych nanocząstek celulozy, a zastosowanie funkcjonalizacji chemicznej skutkowało otrzymaniem polisacharydu odznaczającego się jedynie nanometrycznym rozmiarem cząstek (51-106 nm). Warto także wspomnieć, że nie stwierdzono znaczących różnic w analizowanych właściwościach pomiędzy rodzajem zastosowanego modyfikatora. Odnotowano, że nanoceluloza otrzymana przy użyciu cieczy jonowej charakteryzującej się **krótszym** łącznikiem alkilowym (II-Tr-IL1) charakteryzowała się znaczącym udziałem nanocząstek o średnicy 79 nm, podczas gdy w przypadku nanonapełniacza modyfikowanego cieczą jonową z **dłuższym** łącznikiem alkilowym – II-Tr-IL2 stwierdzono najwięcej nanocząstek o średnicy 69 nm.

Na uwagę zasługuje fakt, że celuloza niepoddana procesowi funkcjonalizacji charakteryzuje się obecnością zarówno cząstek nano-, jak i mikrometrycznych. Wyjaśnieniem uzyskania materiału zawierającego dwie frakcje cząstek w niemodyfikowanym chemicznie polisacharydzie, może być obecność dużej liczby grup hydroksylowych (-OH), które są zdolne do tworzenia aglomeratów z powodu oddziaływań międzycząsteczkowych, takich jak wiązania wodorowe.

Taki mechanizm reakcji funkcjonalizacji, jednocześnie minimalizuje lub eliminuje niekorzystne oddziaływania międzycząsteczkowe odpowiedzialne za agregację nanocząstek polisacharydów i tworzenie stabilnej struktury przestrzennej, podobnej do struktur usieciowanych. Prawdopodobny mechanizm działania zastosowanych cieczy jonowych opisany w publikacji **P4** zilustrowano na rysunku 27.



Rysunek 27. Mechanizm działania dimerycznych imidazoliowych cieczy jonowych

Badania nad procesem funkcjonalizacji nanoceluloz z udziałem cieczy jonowych typu gemini, pozwoliło na sformułowanie najważniejszych wniosków, będących rezultatem publikacji **P4**:

- zastosowanie dimerycznych imidazoliowych cieczy jonowych z alifatycznymi łącznikami o różnej długości okazało się skuteczną metodą przeprowadzenia efektywnej funkcjonalizacji nanonapełniacza celulozowego otrzymanego w wyniku enzymatycznej hydrolizy celulazą z mikroorganizmu *Trichoderma reesei*,
- funkcjonalizacja napełniacza celulozowego innowacyjnymi modyfikatorami zapewniła utworzenie stabilnej struktury przestrzennej pomiędzy nanocząstkami polisacharydów, ograniczając oddziaływania międzycząsteczkowe będące wynikiem tworzenia wiązań wodorowych,

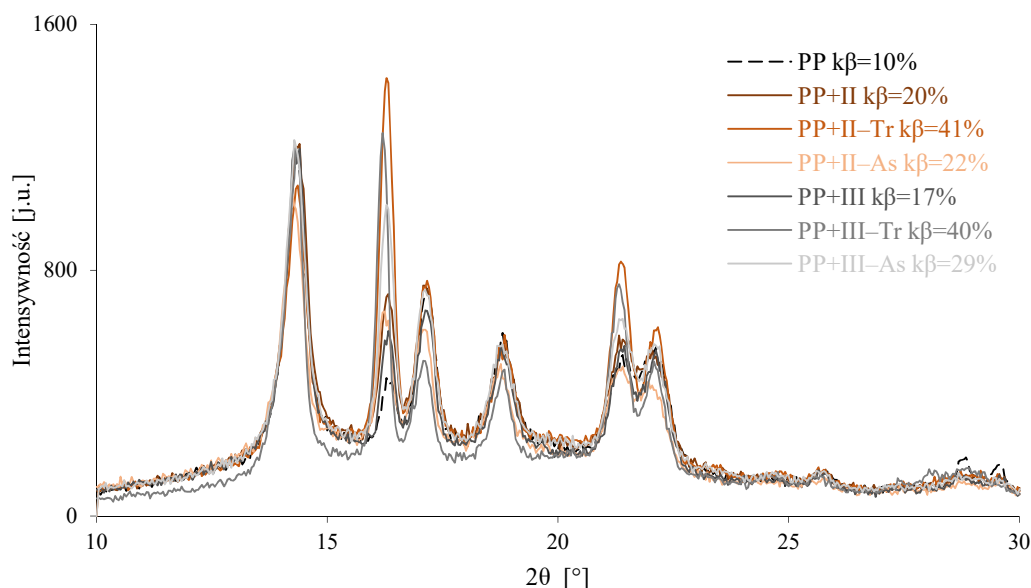
- estryfikacja nanocelulozy za pomocą cieczy jonowych typu gemini nie spowodowała zmian w kształcie cząstek nanoceluloz, ale była odpowiedzialna za uzyskanie wyłącznie cząstek o rozmiarach nanometrycznych bez tendencji do tworzenia agregatów mikrometrycznych.

Podsumowując przeprowadzone badania opisane w **pierwszym nurcie**, należy podkreślić, że główne założenia dotyczące zastosowania metod enzymatycznych do otrzymywania cząstek celulozy o rozmiarach nanometrycznych zostały w pełni potwierdzone i zrealizowane. Właściwości uzyskanych napelniaczy nanocelulozowych charakteryzują się bardzo dobrymi parametrami dyspersyjno-morfologicznymi, co zapewnia możliwość ich aplikacji w materiałach kompozytowych. Warto zaznaczyć, że dotąd **nie odnotowano stosowania celulozy nanometrycznej otrzymanej w wyniku reakcji enzymatycznych jako potencjalnego napelniacza matrycy polipropylenowych**. Ponadto zastosowanie sfunkcjonalizowanych nanomateriałów celulozowych z użyciem dimerycznych imidazoliowych cieczy jonowych typu gemini, jako napelniaczy osnowy polimerowej, również nie zostało wcześniej opisane. W związku z powyższym, w **drugim nurcie** niniejszej dysertacji doktorskiej przedstawiono prace badawcze związane z otrzymaniem oraz charakterystyką kompozytów polipropylenowych z celulozą nanometryczną. Równolegle prowadzono badania nad otrzymywaniem napelniaczy hybrydowych nanoceluloza-tlenek metalu syntezowanych z wykorzystaniem metody mechanochemicznej, które również mogą być wykorzystane jako potencjalny napelniacz matrycy polipropylenowej. Warto podkreślić, że **przedstawione układy kompozytowe nie zostały dotąd notowane w literaturze**, co stanowić może niezaprzeczalną nowość naukową pracy oraz jej interdyscyplinarny charakter.

6.2 OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH Z NAPEŁNIACZAMI NANOCELULOZOWYMI ORAZ UKŁADAMI HYBRYDOWYMI (DRUGI NURT BADAWCZY)

W ramach drugiego nurtu badawczego otrzymano kompozyty polipropylenowe (PP) z uprzednio zsyntezowanym za pomocą procesów enzymatycznych napelniaczem nanocelulozowym. Materiały kompozytowe otrzymano w dwuetapowym procesie wytłaczania oraz wtryskiwania z udziałem napelniacza wynoszącym 1% mas. **Głównym celem realizacji tego nurtu było otrzymanie nanokompozytów polipropylenowych o bardzo dobrych parametrach wytrzymałościowych, a w szczególności o wysokiej elastyczności.** Ponadto niezwykle ważne było zdefiniowanie wpływu dodatku zhydrolizowanych enzymatycznie cząstek celulozowych z wykorzystaniem enzymów celulolitycznych z mikroorganizmu *Trichoderma* (Tr) oraz *Aspergillus sp.* (As) na właściwości strukturalne, fizykochemiczne oraz użytkowe układów kompozytowych. Wybrane wyniki przeprowadzonych badań, które przedstawiono poniżej, są przedmiotem publikacji P1.

Jednym z najważniejszych zadań realizowanych w ramach drugiego nurtu było przeprowadzenie badań strukturalnych, których wyniki w postaci krzywych dyfraktometrycznych z wyszczególnionymi pikami charakterystycznymi dla odmiany jednoskośnej (α) oraz pseudoheksagonalnej (β) osnowy polipropylenowej, przedstawiono na rysunku 28. Ponadto wyznaczono zawartość procentową formy β -PP, której wartości zestawiono w legendzie rysunku.



Rysunek 28. Krzywe dyfraktometryczne matrycy polipropylenowej oraz układów kompozytowych

Zilustrowane dyfraktogramy wskazują na obecność dwóch odmian polimorficznych charakterystycznych dla matrycy polipropylenowej – jednoskośnej (α) i pseudoheksagonalnej (β). Świadczy o tym występowanie maksimów dyfrakcyjnych dla formy α -PP przy kącie 2θ równym 14, 17, 18,5, 21 i 22° oraz dla β -PP równym $16,2^\circ$. Stwierdzono, że wprowadzenie do osnowy polimerowej celulozy natywnej, jak również polisacharydu o rozmiarach nanometrycznych, spowodowało zmiany w intensywności maksimów dyfrakcyjnych pochodzących od odmiany pseudoheksagonalnej analizowanych układów kompozytowych. Na uwagę zasługuje wyraźne zróżnicowanie zawartości odmiany β -PP dla kompozytów z dodatkiem nanonapełniacza po obróbce celulozą z mikroorganizmu *Trichoderma reesei* (PP+II-Tr oraz PP+III-Tr), gdzie zawartość tej formy polimorficznej oscyluje wokół 40%.

Badania strukturalne kompozytów doskonale korelują z, omówionymi wcześniej w **pierwszym nurcie**, wynikami pomiarów właściwości dyspersyjnych. Kompozyty polipropylenowe zawierające napełniacze poddane enzymatycznej hydrolizie enzymem z grzyba z rodzaju *Trichoderma*, odznaczające się wyższą zawartością frakcji nanometrycznej, charakteryzują się wyraźnie większą zawartością polimorfu β -PP (nawet o ponad 100%) w porównaniu z układami z celulozą mikrometryczną. Wiadomo, że forma pseudoheksagonalna polipropylenu tworzy się w wyniku występowania naprężeń ścinających podczas przetwórstwa polimeru. W związku z tym, można wnioskować, że uzyskana duża zawartość formy β -PP spowodowana jest obecnością większej ilości cząstek nanometrycznych w zastosowanym napełniaczu, które odpowiedzialne są za intensyfikację naprężeń ścinających podczas procesu przetwarzania.

Ponadto stwierdzono, że dodatek nanometrycznych cząstek celulozowych ma istotny wpływ na parametry nukleacyjne oraz użytkowe kompozytów polimerowych. W tabeli 8 zestawiono wybrane wyniki parametrów kinetycznych uzyskanych podczas badań procesu krystalizacji oraz właściwości wytrzymałościowych matrycy polipropylenowej i układów kompozytowych.

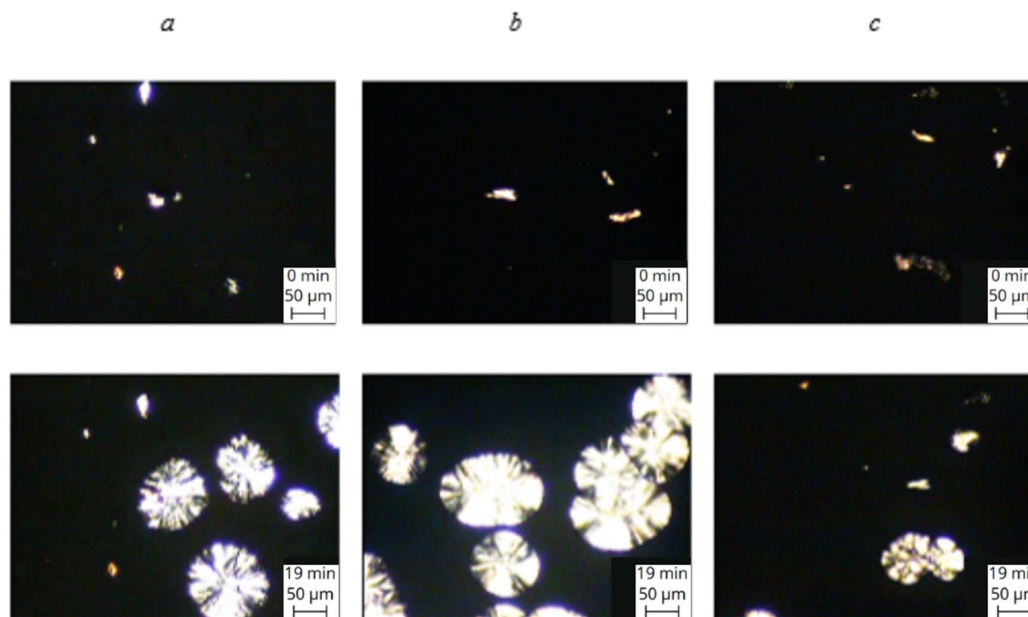
Tabela 8. Wybrane wyniki parametrów nukleacyjnych oraz właściwości mechanicznych matrycy polipropylenowej i kompozytów polimerowych

	Rozkład wielkości cząstek celuloz [nm]	T _c [*] [°C]	t _{0,5} [*] [min]	Szybkość wzrostu TCL [μm/min]	Czas indukcji krystalizacji [min]	R _m [*] [MPa]	ε _b [*] [%]	IS [*] [kJ/m ²]
PP	–	113,3	2,7	b.d.	b.d.	30,2 (0,18)	342 (21,1)	51,8 (0,89)
PP+II	20 [μm]	122,5	2,2	2,2	5	31,5 (0,37)	18,2 (3,8)	18,4 (2,31)
PP+II–Tr	59 – 106	128,2	1,4	2,8	3	35,8 (0,20)	72,5 (5,6)	37,6 (1,24)
PP+II–As	106 – 255 459 – 1484	120,3	2,1	1,2	11	32,4 (0,33)	21,6 (3,1)	20,4 (2,04)
PP+III	±18 [μm]	122,1	2,0	1,5	13	31,1 (0,41)	15,7 (3,9)	16,9 (2,75)
PP+III–Tr	51 – 122	129,2	1,4	3,2	3	36,1 (0,26)	69,8 (4,3)	38,1 (1,56)
PP+III–As	91 – 255	127,6	1,8	2,4	3	34,4 (0,23)	34,7 (3,6)	27,3 (1,94)

b.d. – brak danych; T_c^{*} – temperatura krystalizacji; t_{0,5}^{*} – czas połówkowy procesu krystalizacji; R_m^{*} – wytrzymałość na rozciąganie; ε_b^{*} – wydłużenie przy zerwaniu; IS^{*} – udurowienie

Wprowadzenie do matrycy polipropylenowej napełniacza celulozowego poddanego kontrolowanej biokonwersji z wykorzystaniem enzymów celulolitycznych spowodowało wyraźne zmiany w parametrach nukleacyjnych badanych układów kompozytowych. Stwierdzono, że przeprowadzenie obróbki enzymatycznej materiału celulozowego jest odpowiedzialne za znaczne różnice w wartościach temperatur krystalizacji. Najwyższą temperaturę krystalizacji stwierdzono dla układów zawierających nanocelulozę otrzymaną w reakcji enzymatycznej z użyciem mikroorganizmu *Trichoderma reesei*. W obu przypadkach zaobserwowano znaczny wzrost wartości T_c o około 6-7°C, która oscylowała na poziomie 128,2°C dla PP+II–Tr oraz 129,2°C dla PP+III–Tr. Ponadto dla wspomnianych układów odnotowano wyraźne skrócenie czasów połówkowych do t_{0,5}=1,4 min.

W celu lepszego zobrazowania przebiegu procesu nukleacji matrycy polipropylenowej w obecności napełniaczy celulozowych, na rysunku 29 zilustrowano wybrane zdjęcia mikroskopowe uzyskane podczas analiz PLM.



Rysunek 29. Wybrane zdjęcia mikroskopowe obrazujące przebieg procesu krystalizacji w 136°C dla PP+II (a), PP+II-Tr (b) i PP+II-As (c)

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że obróbka enzymatyczna materiału celulozowego jest odpowiedzialna za zwiększenie aktywności nukleacyjnej powierzchni napełniacza w matrycy polipropylenowej. Warto również zauważyć, że nanoceluloza wykazywała dużą aktywność w tworzeniu struktur transkrystalicznych na granicy faz napełniacz-polimer. Wykazano jednak, że tylko w przypadku kontrolowanej biokonwersji z wykorzystaniem celulazy z mikroorganizmu z rodzaju *Trichoderma* uzyskano znaczący wzrost aktywności nukleacyjnej, co charakteryzuje się zwiększeniem wartości temperatury krystalizacji, skróceniem czasu połówkowego procesu krystalizacji i czasu indukcji oraz zwiększeniem szybkości wzrostu warstwy transkrystalicznej. Zmiany parametrów nukleacyjnych mogą wynikać ze zmniejszenia rozmiaru cząstek nanonapełniacza oraz uzyskania jednorodnej dyspersji polisacharydu w matrycy polipropylenowej. Dodatkowo większa powierzchnia właściwa napełniacza, w porównaniu do innych form celulozy, może prowadzić do zwiększenia oddziaływań międzyfazowych pomiędzy napełniaczem a osnową polimerową. Na uwagę zasługuje fakt, że uzyskanie wysokiej aktywności nukleacyjnej otrzymanych nanonapełniaczy celulozowych w wyniku zastosowanej obróbki enzymatycznej jest niezwykle istotne z punktu widzenia procesów przetwórczych, gdyż przekłada się na skrócenie czasu cyklu wtryskiwania.

Ostatnim etapem prac było określenie wpływu nanocząstek celulozowych na właściwości użytkowe kompozytów polimerowych. Na podstawie wyników zestawionych w tabeli 8 stwierdzono, że dodatek nanonapełniacza polisacharydowego do osnowy polipropylenowej znacząco wpływa na właściwości mechaniczne układów kompozytowych, co znajduje potwierdzenie w uzyskaniu większej elastyczności.

Niezwykle interesujące jest to, że nanokompozyty z nanonapełniaczem celulozowym otrzymane w wyniku kontrolowanej biokonwersji z użyciem enzymu *Trichoderma reesei* (PP+II–Tr oraz PP+III–Tr) charakteryzują się znacznie większymi wartościami wydłużenia przy zerwaniu (czterokrotnie w stosunku do kompozytów z dodatkiem celulozy natywnej), jak również wytrzymałością przy rozciąganiu w porównaniu do układów kompozytowych z dodatkiem celuloz natywnych. Warto jednak wspomnieć, że na elastyczność materiałów polimerowych w dużej mierze wpływa zawartość odmiany pseudoheksagonalnej polipropylenu, co uzasadnia otrzymanie tak wysokiej elastyczności materiałów kompozytowych. Większą elastyczność kompozytów z nanocelulozą, otrzymaną w wyniku obróbki enzymem rodzaju *Trichoderma*, potwierdzono także w testach udarności. Dla tego typu materiałów kompozytowych uzyskano znacznie większe wartości udarności, co można tłumaczyć dużą zawartością cząstek nanometrycznych, jak również większą zawartością odmiany β -PP w badanych układach.

Jak powszechnie wiadomo, właściwości wytrzymałościowe, do których zaliczyć można m.in. elastyczność czy udarność są niezwykle ważne w celu projektowania wysokobariowego kompozytowego materiału opakowaniowego. W związku z tym, kluczowa jest odpowiednia korelacja właściwości dyspersyjnych nanonapełniacza celulozowego oraz finalnych parametrów strukturalnych układów kompozytowych. Znajduje to potwierdzenie w przeprowadzonych badaniach wskazujących na to, że równomierna dyspersja napełniacza o znaczącym udziale cząstek o rozmiarach nanometrycznych jest istotna w celu uzyskania materiału o dużej zawartości odmiany pseudoheksagonalnej, co ma bezpośredni wpływ na otrzymanie kompozytu charakteryzującego się zwiększoną elastycznością oraz odpornością na uderzenia.

Podsumowując, przeprowadzone badania mechaniczne wykazały, że otrzymywanie nanometrycznej celulozy w wyniku reakcji enzymatycznych może wpływać na właściwości wytrzymałościowe otrzymanych kompozytów polimerowych. Należy jednak zaznaczyć, że tylko kompozyty z napełniaczem otrzymanym z udziałem enzymu *Trichoderma reesei*, charakteryzują się większą wytrzymałością na rozciąganie, udarnością oraz elastycznością. Warto wspomnieć, że w dalszej części rozprawy również potwierdzono wpływ zawartości odmiany polimorficznej β -PP na właściwości wytrzymałościowe kompozytów polipropylenowych, które były przedmiotem rozważań **publikacji P3** omówionej w dalszej części **drugiego nurtu**.

Na podstawie przeprowadzonych badań w ramach realizacji **drugiego nurtu** otrzymano bardzo interesujące zależności, które pozwoliły na sformułowanie najważniejszych wniosków, będących rezultatem **publikacji P1**:

- parametry dyspersyjno-morfologiczne nanonapełniaczy celulozowych mają niezaprzeczalny wpływ na właściwości strukturalne oraz mechaniczne kompozytów polimerowych,
- rodzaj stosowanych enzymów celulolitycznych w procesie kontrolowanej biokonwersji celulozy ma istotny wpływ na parametry dyspersyjno-morfologiczne nanoceluloz, co ma bezpośrednie znaczenie na generowanie odmian polimorficznych matrycy polipropylenowej, co w konsekwencji

wpływa na aktywność nukleacyjną i parametry wytrzymałościowe kompozytów.

Dodatkowo podczas realizacji dysertacji doktorskiej zadano sobie pytanie, czy możliwe jest zastosowanie opracowanej metodyki hydrolizy enzymatycznej (**nurt pierwszy**) dla celulozy komercyjnej zawierającej nanocząstki otrzymywane podczas klasycznej reakcji hydrolizy kwasowej? Niestety wiadomo, że w przypadku nanocelulozy, otrzymywanej w wyniku zastosowania tej najstarszej metody hydrolizy, cząstki tego polisacharydu charakteryzują się zróżnicowanym rozmiarem oraz mają skłonność do tworzenia agregatów. Przedstawione rozważania były jedną z głównych motywacji realizacji **publikacji P2**, w której opisano kompozyty polipropylenowe z komercyjnym nanonapełniaczem celulozowym poddanym dodatkowo reakcjom enzymatycznym, zgodnie z metodyką opracowaną dla celulozy mikrometrycznej, co było przedmiotem prac badawczych opisanych w **pierwszym nurcie**.

W tabeli 9 zestawiono wybrane wyniki badań dyspersyjnych, strukturalnych, parametrów fizykochemicznych i użytkowych matrycy polipropylenowej oraz otrzymanych kompozytów polimerowych z komercyjnym nanonapełniaczem celulozowym (**PP+IV**) oraz z nanocelulozą poddaną kontrolowanej biokonwersji celulazą z mikroorganizmu *Trichoderma* (**PP+IV-Tr**), jak również z *Aspergillus sp.* (**PP+IV-As**).

Tabela 9. Wybrane wyniki badań właściwości dyspersyjnych napełniaczy i cech strukturalnych, parametrów fizykochemicznych i użytkowych matrycy polipropylenowej oraz nanokompozytów polimerowych

	Rozkład wielkości cząstek NC [nm]	k β * [%]	T _c * [°C]	t _{0,5} * [min]	Szybkość wzrostu TCL [μm/min]	Czas indukcji [min]	R _m * [MPa]	ε _b * [%]
PP	–	8	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	30,9 (0,11)	386,0 (25,2)
PP+IV	79 – 164 2670 – 4800	31	114,9	2,9	3,6	3,5	32,4 (0,31)	24,8 (4,1)
PP+IV-Tr	27 – 164	40	120,1	2,1	4,0	2,5	36,2 (0,24)	84,9 (6,7)
PP+IV-As	79 – 142 2670 – 4800	33	117,4	2,3	2,7	7,0	33,7 (0,50)	29,8 (3,9)

b.d. – brak danych; k β * – zawartość odmiany pseudoheksagonalnej matrycy polipropylenowej; T_c* – temperatura krystalizacji; t_{0,5}* – czas połowkowy procesu krystalizacji; R_m* – wytrzymałość na rozciąganie; ε_b* – wydłużenie przy zerwaniu

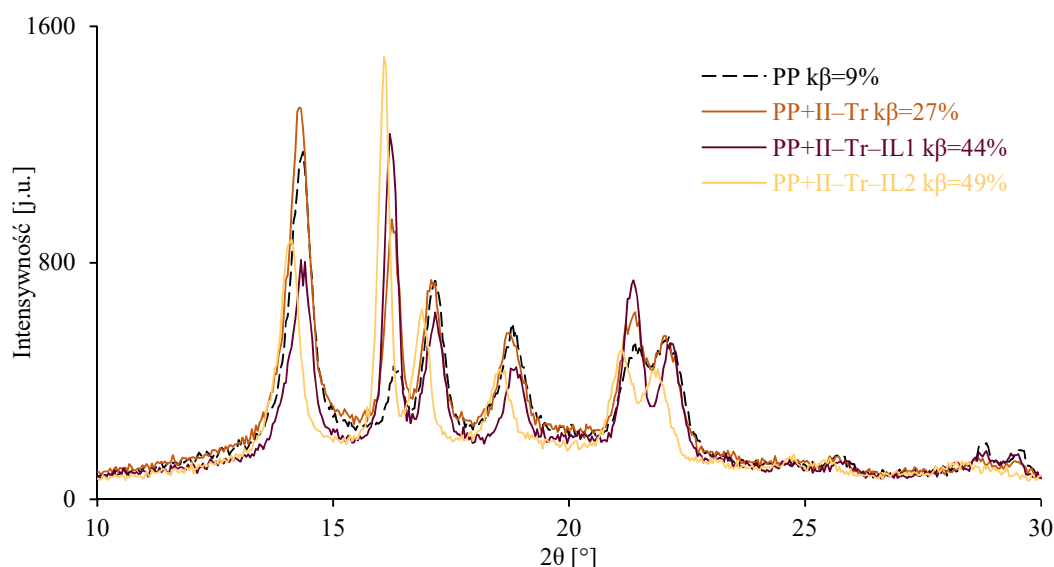
Przeprowadzone badania DLS dla komercyjnej nanocelulozy idealnie odzwierciedlają aktualny problem występowania agregacji – oprócz frakcji nanometrycznych występuje znacząca liczba cząstek o rozmiarze mikrometrycznym (**PP+IV**). Można zauważyć, że kompozyty zawierające nanocelulozę poddaną obróbce enzymatycznej (rozmiar cząstek poniżej 40 nm w ilości około 80%, co zostało opisane w rozdziale 5.1.2. *Omówienie wyników badań nad otrzymywaniem nanometrycznej celulozy w reakcji hydrolizy enzymatycznej*), charakteryzują się bardzo interesującymi właściwościami

fizykochemicznymi. W przypadku tych kompozytów (PP+IV-Tr) osiągnięto znaczące zwiększenie zawartości odmiany pseudoheksagonalnej ($k\beta=40\%$), która ma ogromne znaczenie w uzyskaniu poprawy elastyczności, jak również w zwiększeniu aktywności zarodkowania matrycy. Warto także zaznaczyć, że otrzymano mniejsze wartości odchyłeń standardowych, co może świadczyć o poprawie dyspersji napełniacza nanocelulozowego w matrycy polipropylenowej. W przypadku kompozytu z nanocelulozą pozyskaną w wyniku hydrolizy enzymatycznej z użyciem *Aspergillus sp.* (PP+IV-As) nie odnotowano znaczącej poprawy właściwości mechanicznych, co doskonale koreluje z zawartością odmiany β -PP, porównywalnej do układów z nanocelulozą niepoddaną obróbce enzymatycznej.

Podsumowując, wykazano, że możliwe jest zastosowanie metody enzymatycznej również do nanonapełniaczy komercyjnych, co zapewnia uzyskanie materiałów kompozytowych charakteryzujących się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, jak również zwiększoną aktywnością nukleacyjną, co jest istotne w kontekście skrócenia czasu cykli wtryskiwania.

Kolejnym ważnym zagadnieniem realizowanym w ramach **drugiego nurtu** było otrzymanie kompozytów polipropylenowych z dodatkiem nanonapełniaczy celulozowych poddanych reakcji funkcjonalizacji dimerycznymi cieciami jonowymi typu gemini. Charakterystyka tego typu napełniaczy została opisana w rozdziale 5.1.2. *Omówienie wyników badań nad otrzymywaniem nanometrycznej celulozy w reakcji hydrolizy enzymatycznej.* Uzyskane wyniki były przedmiotem **publikacji P4**, której głównym celem było określenie wpływu funkcjonalizacji nanocelulozy na strukturę nadeżsteczkową oraz cechy wytrzymałościowe kompozytów.

Strukturę nadmolekularną matrycy polipropylenowej oraz otrzymanych układów kompozytowych zdefiniowano z wykorzystaniem technik dyfraktometrycznych, których krzywe zilustrowano na rysunku 30.



Rysunek 30. Krzywe dyfraktometryczne osnowy polipropylenowej (PP) oraz układów kompozytowych z napełniaczem przed (PP+II-Tr) i po procesie funkcjonalizacji (PP+II-Tr-IL1 oraz PP+II-Tr-IL2)

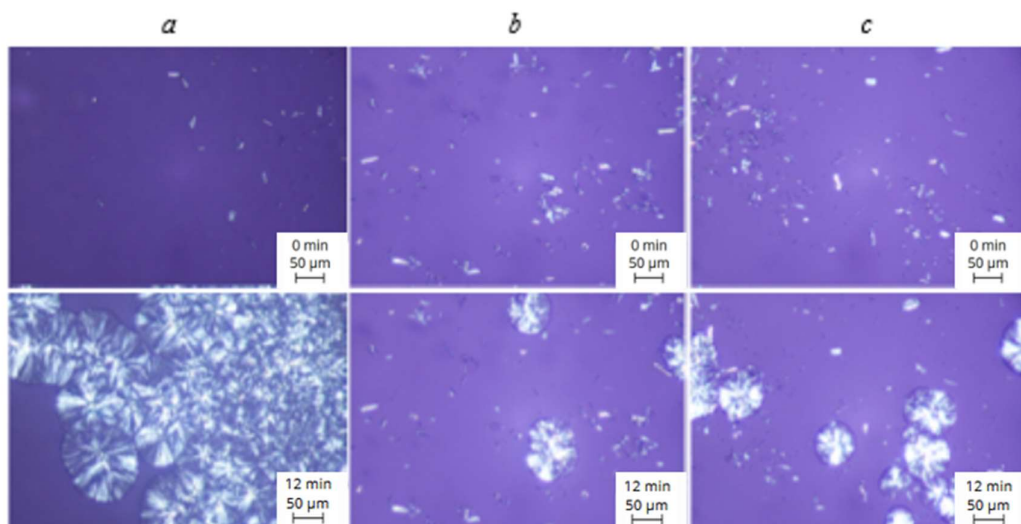
Stwierdzono występowanie charakterystycznych pików na krzywych dyfrakcyjnych dla odmiany jednoskośnej (α) oraz pseudoheksagonalnej (β). Wykazano, że wprowadzenie napełniaczy celulozowych znacząco zwiększyło zawartość formy β -PP w porównaniu do nienapełnionej matrycy polipropylenowej ($k\beta=9\%$). Kompozyty zawierające sfunkcjonalizowane napełniacze celulozowe charakteryzują się większą zawartością odmiany pseudoheksagonalnej o około 60% w porównaniu do układów niemodyfikowanych. Uzyskanie stabilnej struktury przestrzennej, ograniczającej tworzenie agregatów (rysunek 25 w rozdziale 5.1.2. *Omówienie wyników badań nad otrzymywaniem nanometrycznej celulozy w reakcji hydrolizy enzymatycznej*), jest odpowiedzialne za uzyskanie napełniacza o większej powierzchni właściwej, co ma bezpośredni wpływ na właściwości reologiczne podczas przetwórstwa materiałów kompozytowych, a w konsekwencji na kształtowanie się struktury polimorficznej.

W tabeli 10 zestawiono wybrane wyniki właściwości dyspersyjnych dla nanoceluloz oraz parametrów nukleacyjnych i właściwości mechanicznych dla nienapełnionej osnowy polipropylenowej oraz układów kompozytowych. Ponadto na rysunku 31 przedstawiono zdjęcia obrazujące aktywność zarodkowania matrycy polimerowej w obecności nanonapełniaczy celulozowych przed oraz po procesie funkcjonalizacji.

Tabela 10. Wybrane wyniki badań właściwości dyspersyjnych, parametrów fizykochemicznych i użytkowych matrycy polipropylenowej oraz nanokompozytów polimerowych zawierających nanocelulozę poddanych reakcjom funkcjonalizacji

	Rozkład wielkości cząstek NC [nm]	T_c^* [°C]	$t_{0,5}^*$ [min]	Szybkość wzrostu TCL [$\mu\text{m}/\text{min}$]	Czas indukcji [min]	R_m^* [MPa]	ϵ_b^* [%]	IS^* [kJ/m ²]
PP	–	114,6	2,6	1,0	5,0	29,0 (0,12)	303,3 (27,3)	48,3 (1,2)
PP+II-Tr	59 – 106 1718 – 3090	123,8	1,4	2,7	1,0	33,5 (0,25)	286,4 (24,0)	29,3 (2,5)
PP+II-Tr-IL1	51 – 106	118,3	1,6	1,7	2,5	37,3 (0,31)	377,7 (19,4)	34,4 (2,2)
PP+II-Tr-IL2		121,3	1,8	1,3	4,0	38,5 (0,28)	483,7 (16,5)	37,8 (1,8)

T_c^* – temperatura krystalizacji; $t_{0,5}^*$ – czas połowkowy procesu krystalizacji; R_m^* – wytrzymałość na rozciąganie; ϵ_b^* – wydłużenie przy zerwaniu; IS^* – udarność



Rysunek 31. Zdjęcia mikroskopowe PLM obrazujące proces krystalizacji w 136°C matrycy polipropylenowej w obecności II-Tr (a) oraz II-Tr-IL1 (b) i II-Tr-IL2 (c)

Analizując przedstawione wyniki można stwierdzić, że chemiczna modyfikacja napelniacza celulozowego za pomocą dimerycznych imidazoliowych cieczy jonowych wpływa na aktywność zarodkowania wytworzonych układów nanokompozytowych. Warto zauważyć, że wszystkie materiały nanokompozytowe charakteryzują się tworzeniem struktur transkrystalicznych na granicy faz polimer-napelniacz, ale z różną wydajnością. Wykazano, że funkcjonalizacja nanoceluloz spowodowała wyraźne zmniejszenie zdolności zarodkowania napelniacza w matrycy polipropylenowej.

Ta interesująca obserwacja może być spowodowana dopasowaniem struktury krystalicznej celulozy i matrycy (możliwość występowania epitaksji), co w konsekwencji determinuje heterogeniczne zarodkowanie i wzrost struktury transkrystalicznej w osnowie polipropylenowej. Przeprowadzenie modyfikacji chemicznej za pomocą cieczy jonowych prawdopodobnie „zakłóciło” krystalograficzne dopasowanie między napelniaczem a matrycą polipropylenową, które spowodowało zmniejszenie aktywności zarodkowania. Należy również uwzględnić fakt ograniczenia mobilności łańcuchów polipropylenowych, co może być spowodowane tym, że zmodyfikowany przestrzennie materiał celulozowy jest układem o „sztywnej” konformacji z powodu lokalizacji potencjalnych wiązań kowalencyjnych między cząsteczkami polisacharydowymi.

Niezwykle istotne w przeprowadzonych badaniach jest to, że wprowadzenie sfunkcjonalizowanych chemicznie nanonapelniaczy celulozowych do osnowy izotaktycznego polipropylenu spowodowało wyraźne zmiany właściwości mechanicznych, w tym znaczącej poprawie wytrzymałości na rozciąganie, elastyczności oraz odporności na uderzenie badanych układów.

Warto również podkreślić, że modyfikacja chemiczna izomerycznymi cieczami jonowymi zapewniła wprowadzenie dość dużych pierścieni imidazoliowych pomiędzy łańcuchy polisacharydowe, co może być przyczyną uzyskania pewnego "efektu plastyfikującego" w matrycy polipropylenowej. Jednakże wyjaśnienie wysokiej elastyczności takich materiałów kompozytowych powinno być również interpretowane

z uwzględnieniem innych czynników, takich jak odpowiednie zdyspergowanie nanonapełniacza celulozowego w matrycy polimerowej, minimalizacja powstawania defektów, a także uzyskanie bardzo dużej zawartości odmiany polimorficznej β -PP, która charakteryzuje się wysoką elastycznością w porównaniu z odmianą α -PP, co koreluje z przeprowadzonymi wcześniej analizami strukturalnymi materiałów kompozytowych.

Interpretacja otrzymanych wyników będących przedmiotem **publikacji P4** pozwoliła na sformułowanie poniższych wniosków:

- zastosowanie dimerycznych cieczy jonowych zapewniło uzyskanie stabilnej struktury przestrzennej między cząsteczkami polisacharydów ograniczając tworzenie się agregatów, co wpływać może na zwiększenie zawartości odmiany polimorficznej β -PP oraz doskonałe właściwości wytrzymałościowe układów kompozytowych,
- funkcjonalizacja nanoceluloz spowodowała wyraźne zmniejszenie zdolności zarodkowania napełniacza w matrycy polipropylenowej poprzez „zakłócenie” krystalograficznego dopasowania między napełniaczem a osnową polipropylenową.

Kolejnym zadaniem realizowanym w ramach **drugiego nurtu** były prace badawcze nad możliwością zastosowania napełniaczy hybrydowych typu nanoceluloza-tlenek metalu w kompozytach o matrycy polipropylenowej. Motywacją do podjęcia takich badań były rozważania nad uzyskaniem kompozytów polimerowych zawierających celulozę, które oprócz doskonałych właściwości wytrzymałościowych, (co potwierdzono powyżej), charakteryzowałyby się również odpornością na działanie drobnoustrojów, wysoką barierowością na gazy i parę wodną czy zwiększoną odpornością na temperaturę i promieniowanie UV. Takie cechy są kluczowe w przypadku wykorzystania materiałów kompozytowych w przemyśle opakowaniowym. Jako potencjalne napełniacze hybrydowe celuloza-tlenek metalu wytypowano układy zawierające ditlenek tytanu, który posiada właściwości fotokatalityczne, antybakteryjne i wysoką odporność na temperaturę. Należy podkreślić, że układy **nanoceluloza-tlenek metalu nie były dotąd notowane w literaturze**, a uzyskane wyniki były przedmiotem **publikacji P3**.

Podczas realizacji tych badań wytypowano jeden rodzaj nanocelulozy – I-Tr po hydrolizie enzymatycznej celulazą z mikroorganizmu *Trichoderma reesei*, której proces kontrolowanej biokonwersji celulozy został szczegółowo opisany w **pierwszym nurcie** w rozdziale 5.1.1. *Badania wstępne dotyczące kontrolowanego procesu enzymatycznego*. Wybór takiej celulozy nanometrycznej był podyktowany wcześniej przeprowadzonymi badaniami, a w szczególności jej strukturą nadcząsteczkową (m.in. najwyższy stopień krystaliczności równy 70%). Ten typ nanocelulozy wykorzystano również podczas badań w ramach **trzeciego nurtu**.

Napełniacze hybrydowe typu nanoceluloza-ditlenek tytanu zostały przygotowane poprzez zastosowanie techniki mechanochemicznej (szczegółowo opisanej w **publikacji P3**) we współpracy z dr hab. inż. Katarzyną Siwińską-Ciesielczyk, prof. PP z Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Napełniacze hybrydowe zawierały dwa rodzaje ditlenku tytanu o różnej strukturze polimorficznej – anatazu (**A**) lub mieszaniny rutyłu i anatazu (**B**) w różnym stosunku masowym nanoceluloza-ditlenek tytanu (2:1, 1:1 oraz 1:2). Przeprowadzone badania strukturalne XRD oraz FTIR wykazały skuteczność zastosowanej metody mechanochemicznej w kierunku otrzymania napełniaczy hybrydowych. Badania rentgenowskie napełniaczy hybrydowych potwierdzają obecność maksimów dyfrakcyjnych pochodzących od poszczególnych odmian polimorficznych ditlenku tytanu, jak również maksimów od celulozy. Warto jednak podkreślić, że zastosowana metoda syntezy tego typu napełniaczy była odpowiedzialna za uzyskanie większej frakcji amorficznej celulozy, co przejawia się zanikaniem maksimum dyfrakcyjnego pochodzącego od płaszczyzny (200). Wykazano również, że materiały o największej zawartości nanometrycznej celulozy charakteryzowały się najmniejszym rozmiarem cząstek z monomodalnym rozkładem wielkości cząstek.

W projektowaniu nowatorskich napełniaczy hybrydowych o potencjalnym zastosowaniu w kompozytach polimerowych istotne jest także uwzględnienie ich odporności termicznej. Zgodnie z założeniami, otrzymane napełniacze hybrydowe charakteryzowały się większą stabilnością termiczną w porównaniu do nanocelulozy, co było najbardziej zauważalne w przypadku zwiększenia zawartości składnika nieorganicznego w materiale. Stwierdzono również większą odporność termiczną układów hybrydowych zawierających w składzie mieszaninę obu odmian polimorficznych TiO_2 , czyli odmiany anatazowej oraz rutyłowej (**B**).

Kompozyty z 2% mas. zawartością napełniaczy hybrydowych nanoceluloza-ditlenek tytanu otrzymano w dwuetapowym procesie wytłaczania. **Głównym celem badań nad materiałami kompozytowymi była weryfikacja założeń o pozytywnym wpływie napełniaczy hybrydowych na właściwości mechaniczne, w szczególności zapewnienie wysokiej elastyczności i wytrzymałości na rozciąganie, jak również uzyskanie dużej aktywności nukleacyjnej, co jest istotne dla właściwości barierowych.**

Wybrane wyniki badań będące przedmiotem **publikacji P3**, uzyskane dla kompozytów z napełniaczami hybrydowymi zestawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Wybrane wyniki badań termicznych oraz właściwości mechanicznych matrycy polipropylenowej oraz nanokompozytów polimerowych z napełniaczami hybrydowymi

	TGA*			T _c * [°C]	t _{0,5} * [min]	R _m * [MPa]	ε _b * [%]	X _c * [%]
	5%	50%	95%					
	[°C]							
PP	408,2	454,6	473,1	114	2,6	29,6 (0,11)	317,7 (19,5)	b.d.
PP+I-Tr	396,3	452,9	472,4	120,4	2,5	34,5 (0,16)	304,2 (27,5)	41
PP+A	351,3	429,4	458,8	120,7	2,1	31,1 (0,81)	461,4 (36,5)	49
PP+A-I-Tr 1:2	373,1	445,6	472,7	124,8	1,5	54,4 (0,59)	348,9 (23,8)	48
PP+A-I-Tr 1:1	373,2	444,1	471,4	123,9	1,6	41,7 (0,63)	314,6 (27,4)	47
PP+ A-I-Tr 2:1	416,5	462,5	480,1	123,8	1,7	30,7 (0,74)	423,3 (25,9)	48
PP+B	417,2	462,6	479,8	116,5	2	31,9 (0,76)	33,7 (4,8)	49
PP+B-I-Tr 1:2	369,7	438,9	464,6	124,5	1,8	56,1 (0,52)	361,3 (23,5)	47
PP+B-I-Tr 1:1	411,1	457,8	479,3	123,2	1,8	43,9 (0,74)	375,0 (25,9)	46
PP+B-I-Tr 2:1	411,8	460,6	480,8	120,6	2	31,1 (0,68)	57,3 (9,8)	47

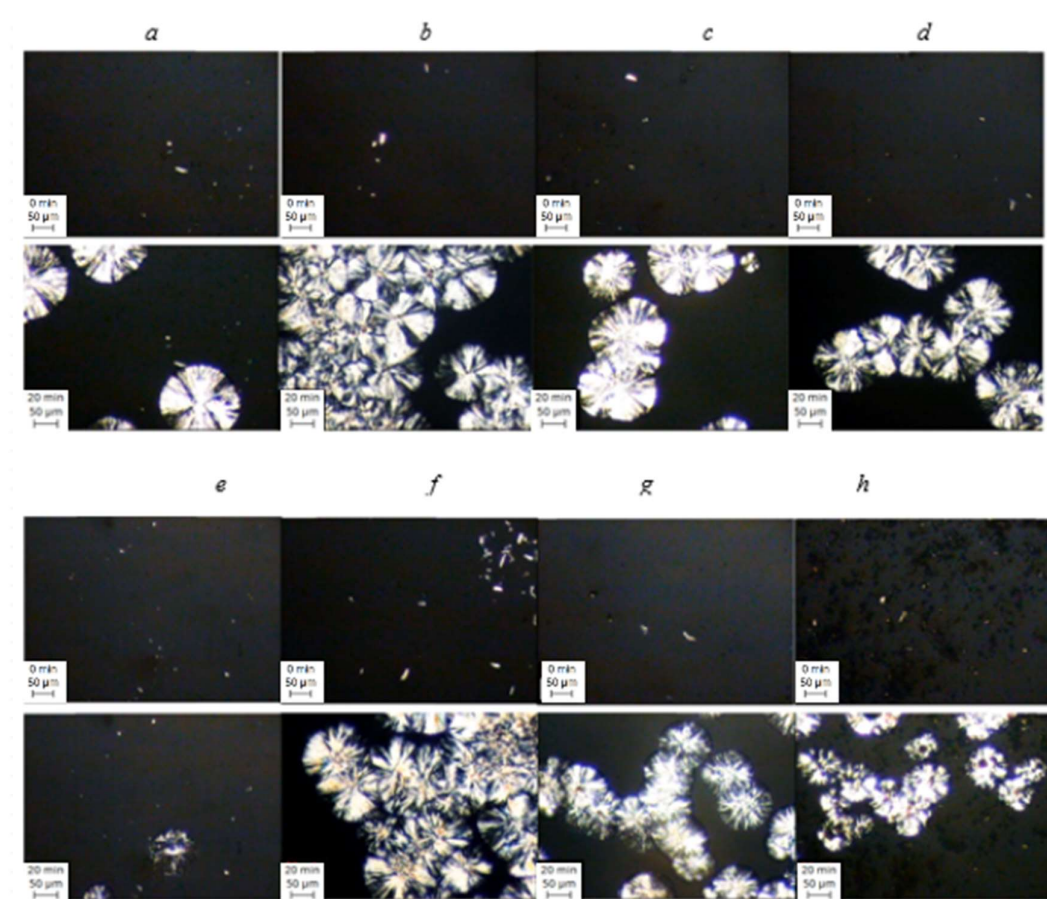
TGA* – analiza termogravimetryczna; T_c* – temperatura krystalizacji; t_{0,5}* – czas połowkowy procesu krystalizacji; R_m* – wytrzymałość na rozciąganie; ε_b* – wydłużenie przy zerwaniu; X_c* – stopień krystaliczności kompozytów; b.d. – brak danych

Wprowadzenie napełniaczy hybrydowych do matrycy polimerowej wpłynęło na zwiększenie termostabilności materiałów kompozytowych, ale było to zauważalne w przypadku napełniaczy zawierających w składzie większą zawartość składnika nieorganicznego. Najważniejszym osiągnięciem było uzyskanie znaczącej poprawy właściwości mechanicznych kompozytów zawierających napełniacze hybrydowe. Można pozwolić na stwierdzenie, że występuje synergistyczne działanie ditlenku tytanu i nanocelulozy, które jest odpowiedzialne za efekt wzmacniający w badanych kompozytach, jednakże cechy wytrzymałościowe zależą od zawartości oraz rodzaju odmiany polimorficznej zastosowanego napełniacza nieorganicznego. Okazało się, że zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie dla nanokompozytów z dodatkiem napełniaczy hybrydowych jest możliwe tylko w przypadku zastosowania materiału o składzie nanoceluloza-ditlenek tytanu równym 1:1 lub 2:1. W przypadku kompozytów z napełniaczem o największej zawartości nanometrycznego polisacharydu, wytrzymałość na rozciąganie wynosi aż 54-56 MPa. Ponadto można zauważyć zwiększenie wartości wydłużenia przy zerwaniu dla kompozytów zawierających napełniacze hybrydowe (w większości przypadków) w porównaniu do układów zawierających napełniacz w postaci nanocelulozy. Należy jednak podkreślić, że wydłużenie przy zerwaniu jest zależne od rodzaju odmiany polimorficznej ditlenku tytanu obecnego w napełniaczu hybrydowym. Największą wartość wydłużenia (ponad 400%) uzyskano dla kompozytu

zawierającego napełniacz hybrydowy, w składzie, którego znajduje się TiO_2 o odmianie anatazowej (A).

Przeprowadzenie badań strukturalnych wykazało, że wprowadzenie napełniaczy hybrydowych do matrycy polipropylenowej wpływa na zwiększenie stopnia krystaliczności w porównaniu do kompozytów zawierających nanocelulozę. Dodatkowo stwierdzono, że obecność napełniaczy hybrydowych w matrycy decyduje o zwiększeniu stopnia krystaliczności i temperatury krystalizacji oraz o skróceniu czasów połowkowych krystalizacji. Uzyskane wyniki świadczą o poprawie aktywności nukleacyjnej tego typu napełniaczy, co jest kluczowe w kontekście procesu przetwórczego, jak również wpływać może na właściwości barierowe.

Potwierdzeniem zwiększenia aktywności nukleacyjnej napełniaczy hybrydowych są również badania mikroskopii interferencyjno-polarizacyjnej, której wyniki przedstawiono na rysunku 32.



Rysunek 32. Zdjęcia mikroskopowe PLM obrazujące proces krystalizacji w 136°C matrycy polipropylenowej w obecności A (a), A-I-Tr 1:2 (b), A-I-Tr 1:1 (c), A-I-Tr 2:1 (d) oraz B (e), B-I-Tr 1:2 (f), B-I-Tr 1:1 (g), B-I-Tr 2:1 (h)

Na podstawie przedstawionych zdjęć mikroskopowych można zauważyć znaczące zwiększenie gęstości nukleacji w przypadku zastosowania napełniaczy hybrydowych

typu nanoceluloza-ditlenek tytanu. Uzyskane wyniki badań mikroskopowych doskonale korelują z parametrami kinetycznymi wyznaczonymi z użyciem techniki DSC.

Podsumowując wyniki będące przedmiotem **publikacji P3**, można stwierdzić, że kompozyty zawierające napełniacze hybrydowe typu nanoceluloza-ditlenek tytanu otrzymane metodą mechanochemiczną pozwalają na wytworzenie materiałów kompozytowych charakteryzujących się bardzo dobrymi cechami wytrzymałościowymi, bardzo dużą elastycznością, zwiększoną termostabilnością, jak również zwiększoną aktywnością nukleacyjną. Jednakże wymienione właściwości fizykochemiczne ściśle zależą od składu napełniacza hybrydowego, jak również od odmiany polimorficznej stosowanego składnika nieorganicznego.

Reasumując opisane wyniki w **drugim nurcie** dysertacji doktorskiej należy podkreślić, że **po raz pierwszy opisano zależność** pomiędzy strukturą i parametrami dyspersyjno-morfologicznymi nanonapełniaczy celulozowych otrzymanych w wyniku kontrolowanej reakcji enzymatycznej, jak również po procesie funkcjonalizacji a kształtowaniem struktury nadcząsteczkowej i właściwościami użytkowymi kompozytów polimerowych. Udowodniono, że parametry dyspersyjno-morfologiczne nanonapełniaczy celulozowych mają niezaprzeczalny wpływ na generowanie poszczególnych odmian polimorficznych matrycy polipropylenowej, aktywność nukleacyjną, jak również cechy wytrzymałościowe kompozytów polimerowych. Ponadto stwierdzono, że zastosowanie modyfikacji chemicznej cieczami typu gemini ma wpływ na mechanizm oddziaływania pomiędzy łańcuchami celulozy, co w konsekwencji decyduje o ograniczeniu tworzenia agregatów w matrycy polimerowej.

Dodatkowo **po raz pierwszy** zdefiniowano wpływ odmiany polimorficznej, składu chemicznego oraz właściwości dyspersyjno-morfologicznych napełniaczy hybrydowych nanoceluloza-ditlenek tytanu na właściwości użytkowe i przemiany fazowe materiałów kompozytowych.

6.3 OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH O POLEPSZONYCH WŁAŚCIWOŚCIACH BARIEROWYCH I ZWIĘKSZONEJ ODPORNOŚCI NA DROBNOUSTROJE (TRZECI NURT BADAWCZY)

Głównym założeniem prac stanowiących **trzeci nurt** niniejszej dysertacji doktorskiej było otrzymanie kompozytów polimerowych charakteryzujących się pewnymi cechami funkcjonalnymi, do których zaliczyć można dobre parametry barierowe na tlen i parę wodną oraz właściwości o działaniu hamującym rozwój drobnoustrojów. Na podstawie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników nad kompozytami z napełniaczami hybrydowymi, co było przedmiotem prac w ramach **drugiego nurtu**, postanowiono kontynuować badania nad tego typu układami, jednakże z pewnymi nowymi założeniami.

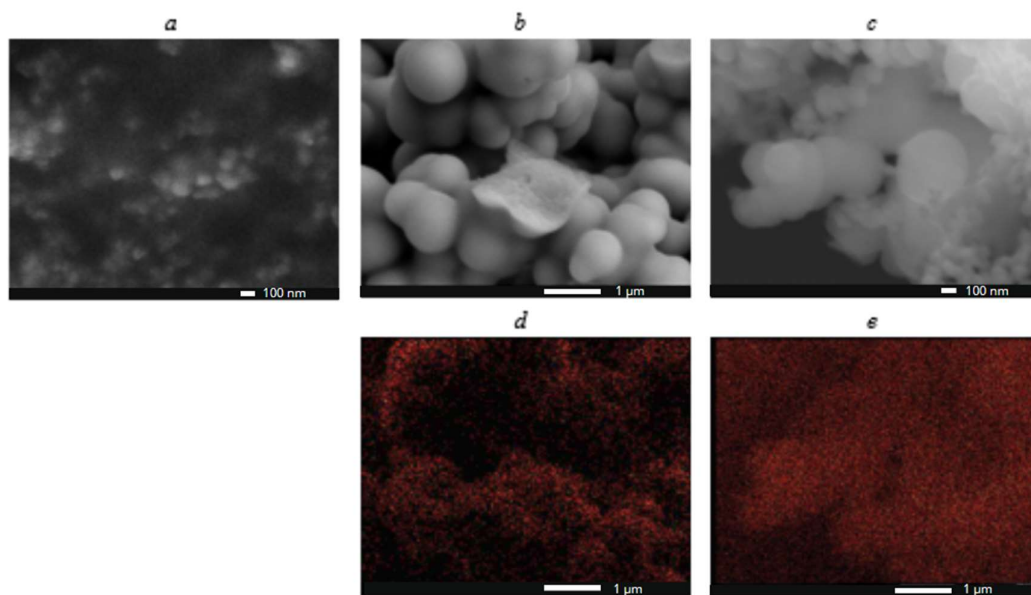
W poprzednich badaniach (**publikacja P3**) zastosowano technikę mechanochemiczną do otrzymywania napełniaczy hybrydowych, co zapewniło wytworzenie kompozytów o bardzo dobrych cechach wytrzymałościowych. Jednakże pewnym mankamentem tej metody jest obecność dużych sił mechanicznych, co może powodować niekontrolowane zmiany strukturalne w komponencie celulozowym, który jest mniej odporny na takie naprężenia. Potwierdzeniem tego faktu było zaobserwowanie obniżenia stopnia krystaliczności składnika celulozowego w napełniaczach hybrydowych, co było przedmiotem wyników publikacji **P3** opisanej w **drugim nurcie**. Ponadto wadą stosowania tego typu techniki może być również mniejsza powtarzalność (wyższa polidispersyjność cząstek) uzyskiwanych napełniaczy.

W związku z powyższym w **trzecim nurcie** zmodyfikowano sposób syntezy i postanowiono przeprowadzić badania nad możliwością otrzymania napełniaczy hybrydowych typu nanoceluloza-tlenek (tlenki) metali w oparciu o nową technikę solwotermiczną, **co nie było wcześniej notowane w literaturze naukowej dla tego typu napełniaczy**. Technika ta określana jest również mianem „*miękkiej syntezy*” i zyskała duże zainteresowanie ze względu na niską temperaturę krystalizacji, która umożliwia bezpośrednią produkcję różnych materiałów bez stosowania procesu kalcynacji. Dodatkowo istotnym wyzwaniem w **trzecim nurcie** było otrzymanie kompozytów o cechach biobójczych, co miało zapewnić wprowadzenie nowego typu modyfikatora w postaci soli cynkowo-amonowych.

Powyżej opisana problematyka pozwoliła na sformułowanie głównego celu badań stanowiących **trzeci nurt** dysertacji polegający na otrzymywaniu oraz charakterystyce **kompozytów polipropylenowych z nowatorskimi układami hybrydowymi nanoceluloza-tlenek (tlenki) metali otrzymanych z wykorzystaniem wspomnianej techniki solwotermicznej oraz wytworzeniu kompozytów z dodatkiem soli cynkowo-amonowych**. Otrzymane materiały kompozytowe powinny charakteryzować się **zwiększoną odpornością przeciwdrobnoustrojową wobec bakterii i grzybów oraz polepszonymi parametrami barierowymi na tlen i parę wodną przy jednoczesnym zachowaniu bardzo dobrych parametrów wytrzymałościowych**. Podjęta tematyka **nie została wcześniej opisana w literaturze, co stanowić może niezaprzeczalną nowość naukową**. Przedstawione badania, które są przedmiotem **publikacji P5** dotyczą

otrzymywania napelniaczy hybrydowych typu nanoceluloza-ditlenek tytanu, jak również komponentów trójskładnikowych zawierających nanocelulozę, tlenek cynku o odmianie polimorficznej wurecytu oraz ditlenek tytanu o strukturze anatazu w oparciu o metodę solwotermiczną. Hybrydowe napelniacze nanocelulozowo-tlenkowe zostały przygotowane we współpracy z dr hab. inż. Katarzyną Siwińską-Ciesielczyk, prof. PP z Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Skuteczność zastosowanej techniki solwotermicznej została potwierdzona w badaniach strukturalnych, w których wykazano obecność maksimów dyfrakcyjnych charakterystycznych dla polisacharydu, a także TiO_2 i ZnO (rysunek 2 w publikacji P5). Ponadto na podstawie przeprowadzonego mapowania EDS zawartości węgla pochodzącego od nanocelulozy w napelniaczach hybrydowych (rysunek 33), można zauważyć występowanie oddziaływań pomiędzy nanocelulozą o kształcie sferycznym a powierzchnią tlenków nieorganicznych. Trwałe oddziaływania pomiędzy nanocelulozą a tlenkami w napelniaczu hybrydowym zostały również potwierdzone w badaniach XPS, w których odnotowano istnienie wiązań Ti-O-C oraz Zn-O-C (rysunek 5 w publikacji P5).



Rysunek 33. Obrazy SEM i mapowanie zawartości węgla dla nanocelulozy metodą EDS (I-Tr) (a), napelniacz hybrydowy TiO_2 -nanoceluloza ($\text{TiO}_2/\text{I-Tr}$) (b, d) oraz napelniacze hybrydowe trójskładnikowe (TiO_2 - $\text{ZnO}/\text{I-Tr}$) (c, e)

Ponadto wykazano, że stosunek masowy komponentów użytych do syntezy układów hybrydowych, istotnie wpływa na wartości parametrów struktury porowatej, a osadzanie cząstek nanocelulozy na tlenkach nieorganicznych poprawiło stabilność termiczną napelniaczy hybrydowych.

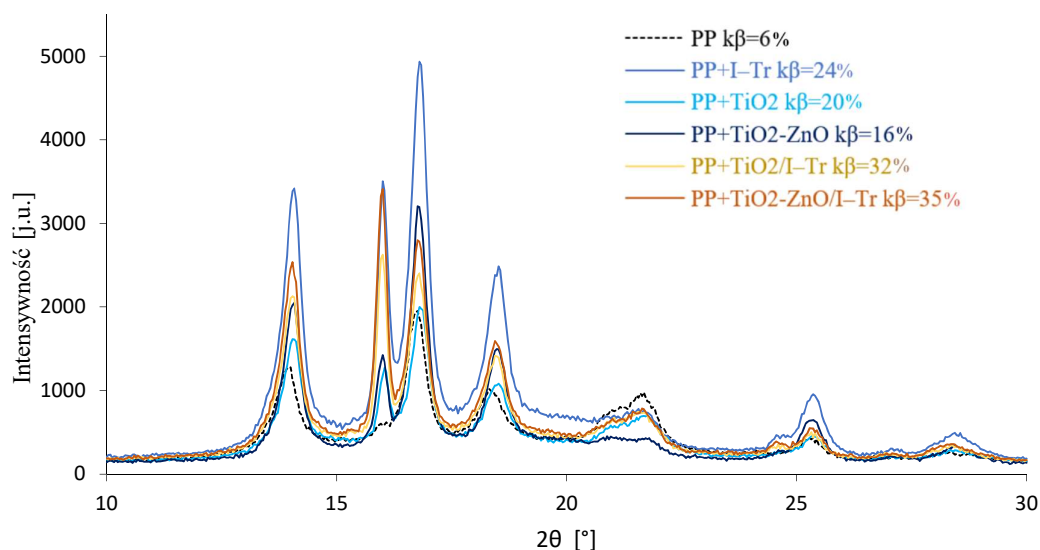
Otrzymane materiały kompozytowe zawierające napelniacze hybrydowe w ilości 2% mas. zostały poddane badaniom oceny właściwości barierowych wobec tlenu i pary wodnej, a wyniki zestawiono w tabeli 12. Największą przepuszczalnością gazów charakteryzowała się folia polipropylenowa, natomiast układy z dodatkiem napelniaczy miały znacznie lepsze właściwości barierowe w badanych warunkach. Najmniejszą przepuszczalność tlenu i pary wodnej zaobserwowano dla folii trójskładnikowej (PP+TiO₂-ZnO/I-Tr) wynoszącą kolejno 830 cm³/[m² 24 h] dla O₂ i 2,7 g/[m² 24 h] dla H₂O. Ma to ogromne znaczenie dla potencjalnego zastosowania tego materiału w przemyśle opakowaniowym, ponieważ tlen jest jedną z głównych przyczyn destabilizujących warunki podczas przechowywania żywności ze względu na swoją wysoką reaktywność. Uzyskanie lepszych właściwości barierowych wobec badanych gazów w przypadku materiałów kompozytowych jest bezpośrednio związane z wprowadzeniem nanometrycznych cząstek napelniacza celulozowego w układach hybrydowych. Wynika to z faktu, że nanocząstki napelniacza tworzą fizyczną barierę, która zwiększa drogę, jaką musi przebyć tlen i spowalnia dyfuzję tlenu przez folię.

Tabela 12. Właściwości barierowe wobec tlenu (O₂) i pary wodnej (H₂O) oraz parametry mechaniczne folii kompozytowych

	O ₂ cm ³ /[m ² 24 h] 100% O ₂ / 23 °C / 0% RH	H ₂ O g/[m ² 24 h] 38 °C / 90% RH	R _m * [MPa]	ε _b * [%]
PP	2750	5,9	30,2 (0,12)	330,7 (20,2)
PP+I-Tr	1140	3,9	34,0 (0,14)	393,8 (25,5)
PP+TiO ₂	b.d.	b.d.	32,8 (0,76)	9,9 (1,2)
PP+TiO ₂ -ZnO	b.d.	b.d.	32,4 (0,68)	16,4 (1,1)
PP+TiO ₂ /I-Tr	1030	3,3	35,5 (0,52)	484,3 (26,5)
PP+TiO ₂ -ZnO/I-Tr	830	2,7	35,2 (0,59)	540,3 (20,2)

R_m* – wytrzymałość na rozciąganie; ε_b* – wydłużenie przy zerwaniu; b.d. – brak danych

Należy również zwrócić uwagę na zależność między właściwościami barierowymi kompozytów a nadcząsteczkową strukturą matrycy polimerowej. Na rysunku 34 przedstawiono krzywe dyfraktometryczne matrycy polipropylenowej i układów kompozytowych.



Rysunek 34. Obrazy dyfrakcyjne nienapełnionej matrycy polipropylenowej oraz kompozytów polimerowych

Największą barierowością charakteryzują się materiały kompozytowe z dodatkiem trójskładnikowych napełniaczy hybrydowych charakteryzujące się jednocześnie największą zawartością odmiany polimorficznej β -PP. Może to wskazywać na to, że mechanizm przepływu gazu i pary wodnej przez folię zależy od przestrzennej aranżacji makrocząsteczek, co w konsekwencji determinuje dyfuzję cząsteczek gazu pomiędzy segmentami łańcuchów polimerowych. Ponadto jak powszechnie wiadomo, dobre właściwości barierowe materiałów kompozytowych zależą od odpowiedniej dyspersji napełniaczy w osnowie polimerowej. Zdjęcia folii kompozytowych uzyskane podczas analizy SEM przedstawione na rysunku 13 w **publikacji P5**, doskonale korelują z omawianymi rezultatami przepuszczalności gazów (tlenu i pary wodnej) kompozytów. Materiał **PP+TiO₂/I-Tr** charakteryzuje się występowaniem niewielkiej liczby aglomeratów, choć dyspersja nanonapełniacza w polimerze jest bardzo dobra, natomiast układ **PP+TiO₂-ZnO/I-Tr** charakteryzuje się najlepszą dyspersją tego typu napełniacza w osnowie, co w konsekwencji może wpływać na uzyskanie największej zdolności do ograniczania przepuszczalności gazów.

Dowiedziano również, że rodzaj zastosowanego napełniacza hybrydowego ma znaczący wpływ na uzyskane parametry mechaniczne kompozytów. Nanokompozyty zawierające napełniacz w postaci nanocelulozy z dodatkiem TiO₂ i/lub ZnO wykazywały zwiększoną wytrzymałość na rozciąganie wynoszące około 35 MPa i wydłużenie przy zerwaniu równe 484% dla **PP+TiO₂/I-Tr** oraz 540% dla **TiO₂-ZnO/I-Tr**. Uzyskane wartości wydłużenia przy zerwaniu są godne podkreślenia, ponieważ znacząco przewyższają wartości dla matrycy nienapełnionej. Wyniki doskonale korelują z wcześniej przeprowadzonymi badaniami strukturalnymi. Kompozyty posiadające największą zawartość odmiany β -PP charakteryzowały się również najwyższymi wartościami odkształceń. Zależność tę można wytłumaczyć faktem, że ta polimorficzna odmiana polipropylenu charakteryzuje się większą elastycznością i udarnością niż

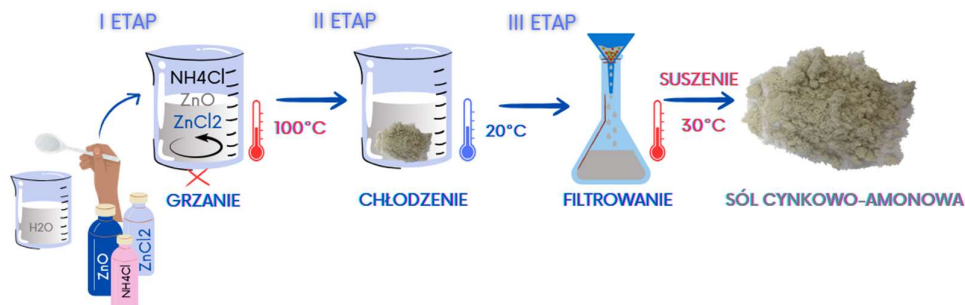
odmiana α -PP. Oprócz zmian strukturalnych, osiągnięcie lepszych właściwości mechanicznych (wytrzymałość i wydłużenie przy zerwaniu), można wytłumaczyć wielkością cząstek napełniacza w osnowie polimeru. Najlepszymi cechami wytrzymałościowymi charakteryzowały się kompozyty zawierające w swoim składzie napełniacze hybrydowe typu nanoceluloza-tlenek (tlenki) metali, natomiast najgorsze właściwości mechaniczne (w szczególności bardzo małą elastyczność) wykazały układy zawierające napełniacze tlenkowe o rozmiarach mikrometrycznych.

Przedstawione badania będące przedmiotem **publikacji P5** pozwoliły na sformułowanie najważniejszych wniosków:

- zastosowanie innowacyjnych napełniaczy hybrydowych NC/TiO₂ i NC/TiO₂-ZnO umożliwiło otrzymanie kompozytów polimerowych o poprawionych właściwościach barierowych na tlen i parę wodną przy jednoczesnym uzyskaniu doskonałych cech wytrzymałościowych, w szczególności bardzo dużej elastyczności,
- znaleziono zależność pomiędzy właściwościami barierowymi i cechami wytrzymałościowymi kompozytów zawierających napełniacze hybrydowe a strukturą nadmolekularną, w tym kształtowanie odpowiednich odmian polimorficznych osnowy polipropylenowej.

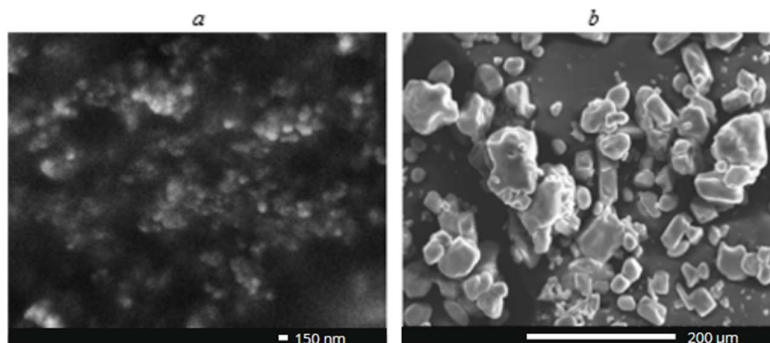
Jak wspomniano powyżej, nieodłącznym celem w **trzecim nurcie** było otrzymanie materiału kompozytowego do potencjalnego zastosowania w przemyśle opakowaniowym, który nie tylko charakteryzowałby się bardzo dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi i niską przepuszczalnością gazów, w tym tlenu i pary wodnej, ale również wykazywałby **odporność przeciwdrobnoustrojową jednocześnie wobec bakterii i grzybów**.

W związku z powyższym, podjęto się próby zaprojektowania i zsyntezowania nowego napełniacza w postaci soli cynkowo-amoniowej z dodatkiem nanocelulozy, który wyróżniałaby się aktywnością przeciwdrobnoustrojową w układach kompozytowych. Przedstawione założenia były przedmiotem **publikacji P6**. Otrzymanie nowej soli nieorganicznej było dużym wyzwaniem, w której należało uwzględnić konieczność uzyskania temperatury topnienia powyżej 250°C oraz odpowiednie parametry dyspersyjno-morfologiczne. Wymagało to optymalizacji składu użytych reagentów, tj. chlorku cynku, chlorku amonu oraz tlenku cynku, jak również określenia warunków prowadzenia wielu syntez. Ogólny schemat prowadzenia syntezy przedstawiono na rysunku 35, a dokładna procedura postępowania opisana została w **publikacji P6**. Synteza nowej soli cynkowo-amoniowej była prowadzona we współpracy z dr hab. inż. Bogdanem Wyrwasem, prof. PP z Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.



Rysunek 35. Schemat syntezy soli cynkowo-amonowej

Badania dyfraktometryczne, zilustrowane na rysunku 2 w publikacji P6, potwierdziły, że zsyntezowana sól zespolona jest nowym związkiem chemicznym, w skład, którego wchodzi dwie substancje chemiczne: tetrachlorocynkan amonu $[\text{NH}_4]_2\text{ZnCl}_4$ oraz chlorek diaminacynku $\text{Zn}[\text{NH}_3]_2\text{Cl}_2$ w proporcji około 3:2 o średnim rozmiarze cząstek 539 nm. Na podstawie badań SEM (rysunek 36b) można również zaobserwować dwa kształty morfologiczne wchodzącej w skład nowej soli komponentów – igłopodobny ($[\text{NH}_4]_2\text{ZnCl}_4$) oraz kubiczny ($\text{Zn}[\text{NH}_3]_2\text{Cl}_2$), co jest również potwierdzeniem badań rentgenowskich. W przypadku celulozy można zaobserwować kształt sferyczny, której cząstki posiadały tendencję do aglomeracji (rys. 36a).



Rysunek 36. Zdjęcia SEM nanocelulozy (a) oraz zespolonej soli cynkowo-amonowej (b)

Kompozyty otrzymane metodą wylaczania i wtryskiwania zawierały 1% mas. napelnacza nanocelulozowego oraz z 3, 5 i 7% mas. soli zespolonej. Przeprowadzono szereg badań w celu weryfikacji naszych założeń dotyczących działania przeciwdrobnoustrojowego wobec bakterii i grzybów przy jednoczesnym uzyskaniu dobrych właściwości użytkowych, a w szczególności dużej elastyczności, niezbędnej przy stosowaniu technik termoformowania opakowań do żywności.

Przeprowadzone badania mikrobiologiczne wykazały, że zdolność do hamowania rozwoju drobnoustrojów jest wprost proporcjonalna do zawartości soli w materiale kompozytowym. Analizowane materiały kompozytowe wykazywały predyspozycję do ograniczenia wzrostu zarówno bakterii Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych, ale także grzybów. W tabeli 13 przedstawiono ocenę aktywności przeciwdrobnoustrojowej matrycy polipropylenowej oraz kompozytów w odniesieniu do badanych mikroorganizmów.

Tabela 13. Ocena aktywności przeciwdrobnoustrojowej wobec badanych mikroorganizmów

Mikroorganizm	Próbka	Wzrost drobnoustrojów	Obserwacje
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	PP	+++	Intensywny wzrost
	PP+1%II-Tr +3%S	+	Ograniczony wzrost
	PP+1%II-Tr +5%S	-	Brak kolonii
	PP+1%II-Tr +7%S	-	Brak kolonii
<i>Escherichia coli</i>	PP	+++	Intensywny wzrost
	PP+1%II-Tr +3%S	++	Łagodny wzrost
	PP+1%II-Tr +5%S	-	Brak kolonii
	PP+1%II-Tr +7%S	-	Brak kolonii
<i>Bacillus cereus</i>	PP	+++	Intensywny wzrost
	PP+1%II-Tr +3%S	++	Łagodny wzrost
	PP+1%II-Tr +5%S	-	Brak kolonii
	PP+1%II-Tr +7%S	+	Ograniczony wzrost
<i>Staphylococcus aureus</i>	PP	+++	Intensywny wzrost
	PP+1%II-Tr +3%S	+	Ograniczony wzrost
	PP+1%II-Tr +5%S	++	Łagodny wzrost
	PP+1%II-Tr +7%S	-	Brak kolonii
<i>Candida albicans</i>	PP	+++	Intensywny wzrost
	PP+1%II-Tr +3%S	+++	Intensywny wzrost
	PP+1%II-Tr +5%S	+	Ograniczony wzrost
	PP+1%II-Tr +7%S	-	Brak kolonii

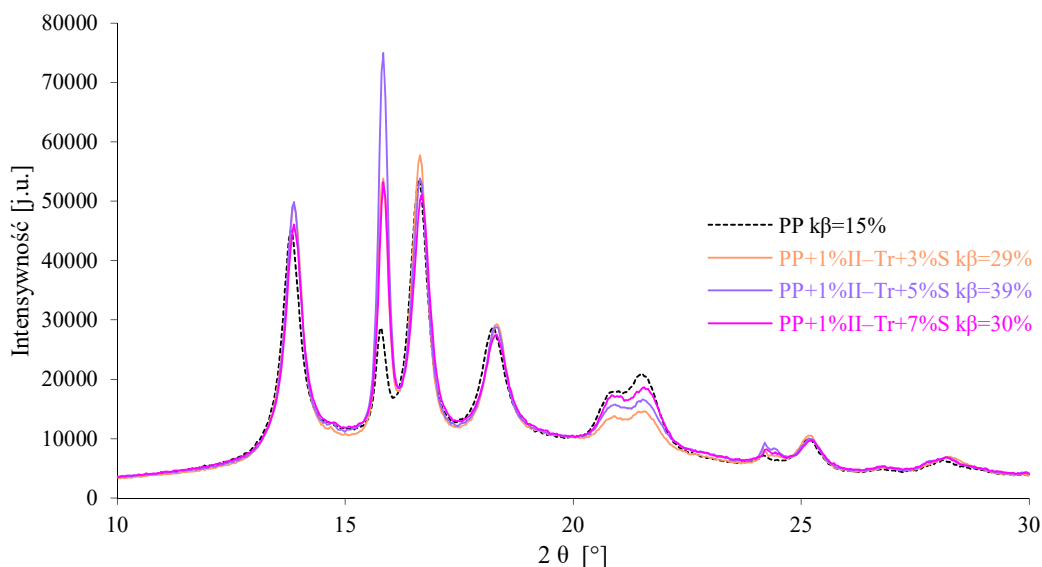
Uzyskanie kompozytów o dużej odporności na drobnoustroje jest tylko jednym z kryterium, którym powinien charakteryzować się materiał o dużym potencjale aplikacyjnym. Niezwykle istotnym etapem prac była weryfikacja właściwości mechanicznych i termicznych kompozytów polimerowych zawierających nowe napelniacze nanocelulozowo-nieorganiczne, których wyniki zestawiono w tabeli 14. Wykazano, że cechy wytrzymałościowe materiałów kompozytowych zależą od zawartości napelniacza w matrycy polimerowej. Warto podkreślić, że największe wydłużenie przy zerwaniu oraz udarność zanotowano dla układów zawierających 5% hybrydowego napelniacza nieorganicznego. Dla tych układów elastyczność uległa zwiększeniu o prawie 50% w porównaniu do matrycy polipropylenowej, co jest wynikiem wartym podkreślenia.

Tabela 14. Wybrane wyniki badań mechanicznych oraz termicznych matrycy polimerowej oraz układów kompozytowych

	TGA*			R _m * [MPa]	ε _b * [%]	Udarność [kJ/m ²]
	5%	50% [°C]	95%			
PP	349,9	414,6	440,8	29,6 (0,1)	306,3 (26,9)	b.d.
PP+1%II-Tr +3%S	368,8	436,8	463,9	30,5 (0,7)	317,1 (2,4)	44,5 (1,5)
PP+1%II-Tr +5%S	365,1	436,9	468,2	30,4 (0,5)	435,1 (12,3)	49,1 (2,9)
PP+1%II-Tr +7%S	372,4	447,9	480,0	29,7 (0,6)	330,6 (24,5)	41,6 (3,3)

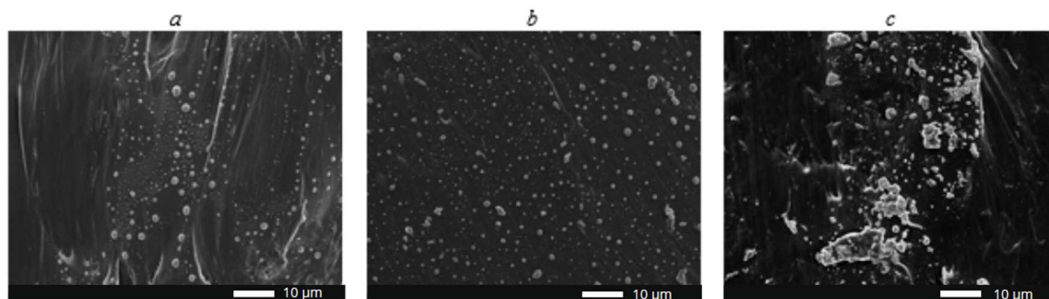
TGA* – analiza termogravimetryczna; R_m* – wytrzymałość na rozciąganie; ε_b* – wydłużenie przy zerwaniu; b.d. – brak danych

Uzyskane wyniki można doskonale skorelować z badaniami dyfraktometrycznymi oraz mikroskopowymi. Materiały o najwyższej zawartości odmiany pseudoheksagonalnej wynoszącej $k\beta=39\%$ (rys. 37) charakteryzowały się największym wydłużeniem przy zerwaniu oraz zwiększoną uduernością.



Rysunek 37. Krzywe dyfraktometryczne nienapełnionej matrycy polipropylenowej oraz kompozytów polimerowych

Ponadto stwierdzono, że materiał **PP+1%II-Tr+5%S** charakteryzuje się najlepszą dyspersją cząstek napełniacza w osnowie (rys. 38b), co jest ważne dla uzyskania kompozytu charakteryzującego się bardzo dobrą adhezją międzyfazową pomiędzy napełniaczem a matrycą polimerową. W przypadku kompozytów z 3% mas., jak i z 7% mas. zawartością soli, stwierdzono pewną niejednorodność cząstek w osnowie polimerowej poprzez obecność licznych pustych przestrzeni (rys. 38a) oraz dużą ilość zaglomerowanych cząstek nieorganicznych (rys. 38c).



Rysunek 38. Zdjęcia SEM materiałów kompozytowych PP+1%II-Tr+3%S (a), PP+1%II-Tr+5%S (b) oraz PP+1%II-Tr+7%S (c)

Ponadto wprowadzenie soli cynkowo-amonowej do polimeru spowodowało wyraźne zwiększenie aktywności zarodkowania, co zostało potwierdzone uzyskaniem wyższych temperatur krystalizacji o 10°C i skróceniem czasów połówkowych procesu krystalizacji o około 50% (rysunek 8 w **publikacji P6**). Stwierdzono także zwiększenie stabilności termicznej dla wszystkich badanych kompozytów, natomiast największą odporność odnotowano dla układu z 7% mas. soli cynkowo-amonowej.

Podsumowując badania **publikacji P6** można stwierdzić, że nowosyntezywany napełniacz w postaci zespolonej soli nieorganicznej wprowadzony do matrycy polipropylenowej wykazuje antymikrobiologiczne synergistyczne działanie wobec bakterii i grzybów oraz wpływa na uzyskanie materiału o zwiększonej elastyczności, uduarności oraz termostabilności, a także wpływa na zwiększenie aktywności nukleacyjnej. Zgodnie z naszą najlepszą wiedzą zaproponowana tematyka i uzyskane wyniki w **publikacji P6** **nie były dotychczas przedmiotem badań naukowych, co stanowi niezaprzeczalną innowacyjność rozprawy doktorskiej**. Warto podkreślić, że zastosowanie układu hybrydowego w postaci celulozy nanometrycznej oraz kompleksu cynkowo-amonowego, jako napełniacz matrycy polipropylenowej pozwoli na uzyskanie „inteligentnego” materiału opakowaniowego o podwyższonych właściwościach przeciwdrobnoustrojowych i barierowych, co może skutkować wydłużeniem okresu przydatności do spożycia produktów spożywczych. Jednocześnie, zaprezentowany proces otrzymywania innowacyjnych materiałów kompozytowych jest doskonałym przykładem zrównoważonych technologii projektowania materiałów o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych, gwarantując możliwość dalszego ich przetwarzania poprzez recykling materiałowy.

Reasumując, należy podkreślić, że zastosowanie innowacyjnych napełniaczy hybrydowych typu nanoceluloza-tlenek (tlenki) metali oraz nanoceluloza-sól nieorganiczna okazało się skutecznym rozwiązaniem w kierunku wytworzenia kompozytów polimerowych o cechach funkcjonalnych, takich jak zwiększona barierowość na parę wodną i tlen, jak również odporność na działanie drobnoustrojów. Dobór odpowiedniego składu napełniaczy hybrydowych, w tym odmiany polimorficznej, jest konieczny dla uzyskania materiałów kompozytowych o zwiększonej elastyczności i uduarności, jak również do poprawy termostabilności i zwiększenia aktywności nukleacyjnej, co w konsekwencji ma wpływ na cechy wytrzymałościowe, jak również, na skrócenie czasu cykli wtryskiwania. Należy również zauważyć, że opisano wiele cennych zależności pomiędzy strukturą nadmolekularną a właściwościami użytkowymi kompozytów polimerowych.

7. PODSUMOWANIE ORAZ WNIOSKI

Badania przeprowadzone w ramach rozprawy doktorskiej pozwoliły na **weryfikację przyjętej hipotezy** oraz **realizację zakładanych celów naukowych**. Głównym założeniem przedłożonej rozprawy doktorskiej było otrzymanie kompozytów polipropylenowych z napełniaczem nanocelulozowym o właściwościach funkcjonalnych obejmujących zapewnienie bardzo dobrych cech mechanicznych, w tym wysokiej elastyczności, zwiększonej barierowości na tlen i parę wodną oraz aktywności przeciwdrobnoustrojowej wobec wybranych bakterii i grzybów. Poniżej przedstawiono podsumowanie najważniejszych osiągnięć realizowanych w ramach trzech niezależnych nurtów badawczych.

W ramach realizacji **pierwszego nurtu** niniejszej dysertacji przedstawionego w **publikacjach P1, P2 oraz P3** otrzymano nanocelulozę poprzez przeprowadzenie kontrolowanej reakcji hydrolizy enzymatycznej celulozy. **Głównym założeniem proponowanej metody syntezy celulozy o rozmiarach nanometrycznych było otrzymanie nanomateriału o zdefiniowanych parametrach dyspersyjno-morfologicznych oraz małej polidispersyjności, co jest nienotowaną dotąd nowością naukową**. Prace obejmowały dobór odpowiedniego rodzaju surowca celulozowego (o różnym rozmiarze wielkości cząstek oraz strukturze nadcząsteczkowej), typu enzymów celulolitycznych (*Trichoderma reesei*, *Aspergillus sp.*, celobiaza) oraz czasu trwania (4 i 24h) kontrolowanej biokonwersji polisacharydu. Wykazano, że **enzymatyczna hydroliza celulozy jest skuteczną metodą otrzymywania nanocelulozy**. Dowiedziono, że kluczowe w celu przeprowadzenia wysokoefektywnego procesu enzymatycznego oraz otrzymania nanometrycznego polisacharydu jest odpowiedni dobór surowca wyjściowego, rodzaju enzymów celulolitycznych oraz parametrów prowadzonego procesu. Największą wydajność procesu odnotowano dla 24 godzinnej reakcji enzymatycznej wykorzystującej celulazę pozyskaną z mikroorganizmu *Trichoderma reesei*.

Badania zaprezentowane w **publikacji P4**, które były kontynuacją **pierwszego nurtu**, dotyczyły funkcjonalizacji otrzymanej nanocelulozy z użyciem nowo zaprojektowanych i zsyntezowanych dimerycznych imidazoliowych cieczy jonowych typu gemini. Zaproponowano dwie ciecze jonowe o różnej długości łańcucha alifatycznego i zawierające karboksylowe grupy funkcyjne. **Po raz pierwszy przeprowadzono funkcjonalizację nanocelulozy innowacyjnymi modyfikatorami zapewniającymi utworzenie stabilnej struktury przestrzennej pomiędzy nanocząstkami polisacharydów, co w konsekwencji doprowadziło do ograniczenia występowania aglomeracji**. Ponadto związki te, ze względu na swoją strukturę, **nie wymagają stosowania rozpuszczalników organicznych**, co wpisuje się w założenia zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju technologicznego.

Drugi nurt badawczy omówiony w **publikacjach P1, P2 oraz P4** dotyczył otrzymywania kompozytów polipropylenowych z zsyntezowanymi w nurcie pierwszym nanonapełniaczami celulozowymi. **Poznano zależności pomiędzy parametrami dyspersyjno-morfologicznymi nanoceluloz a strukturą nadmolekularną oraz**

właściwościami fizykochemicznymi i mechanicznymi polipropylenowych materiałów kompozytowych. Wykazano, że cechy morfologiczne, dyspersyjne i strukturalne nanoceluloz mają kluczowe znaczenie na generowanie odmian polimorficznych matrycy polipropylenowej, a także na aktywność nukleacyjną i parametry wytrzymałościowe (mechaniczne) kompozytów polimerowych opisanych w artykułach P1 oraz P2.

Nienotowaną nowością są również rozważania będące przedmiotem publikacji P4, w której określono wpływ funkcjonalizacji nanocelulozy z wykorzystaniem imidazoliowych cieczy jonowych na strukturę nadcząsteczkową i cechy wytrzymałościowe kompozytów. Potwierdzono, że dzięki użyciu nowo zaprojektowanych soli organicznych, w których wyróżnić można podstawniki alifatyczne i grupy karboksylowe (grupy zdolne do interakcji z grupami hydroksylowymi celulozy), możliwe jest uzyskanie polipropylenowych układów kompozytowych o bardzo dobrej dyspersji nanocząstek w matrycy, określonej strukturze nadcząsteczkowej oraz polepszonych parametrach mechanicznych, np. (wytrzymałość na rozciąganie, elastyczność oraz odporność na uderzenie).

Przeprowadzono także innowacyjne prace badawcze (publikacja P3) skupiające się na możliwości zastosowania napelniaczy hybrydowych typu nanoceluloza-tlenek metalu otrzymanych metodą mechanochemiczną w kompozytach o matrycy polipropylenowej. Zdefiniowano wpływ odmiany polimorficznej, składu chemicznego oraz właściwości dyspersyjno-morfologicznych napelniaczy hybrydowych nanoceluloza-ditlenek tytanu na właściwości użytkowe (mechaniczne) i przemiany fazowe zachodzące w materiałach kompozytowych. Warto wspomnieć, że takie układy hybrydowe nie były dotąd notowane w literaturze. Zastosowanie tego typu napelniaczy hybrydowych pozwoliło na otrzymanie kompozytu charakteryzującego się bardzo dobrą elastycznością, zwiększoną termostabilnością oraz aktywnością nukleacyjną. Dowiedziono również, że wspomniane właściwości fizykochemiczne ściśle zależą od składu napelniacza hybrydowego, jak również od odmiany polimorficznej stosowanego składnika nieorganicznego.

Ostatni, trzeci nurt rozprawy doktorskiej, związany był z otrzymywaniem kompozytów polipropylenowych o polepszonych właściwościach barierowych względem tlenu i pary wodnej oraz cechach przeciwdrobnoustrojowych wobec bakterii i grzybów. Rozważania badawcze podjęte w publikacji P5 koncentrowały się na określeniu wpływu nowosyntezowanych napelniaczy hybrydowych typu nanoceluloza-tlenek (tlenki) metali, otrzymanych za pomocą nowatorskiej techniki solwotermicznej, na właściwości barierowe wobec gazów przy jednoczesnym zachowaniu bardzo dobrych parametrów wytrzymałościowych materiałów kompozytowych. Przedstawiona problematyka nie została wcześniej opisana w literaturze, co stanowi niezaprzeczalną nowość naukową. Stwierdzono, że uzyskanie bardzo dobrych właściwości barierowych względem badanych gazów w materiałach kompozytowych jest bezpośrednio związane z wprowadzeniem hybrydowych układów do matrycy polipropylenowej oraz ich równomierną dyspersją

w osnowie. Dodatkowo opisano zależność pomiędzy strukturą polimorficzną materiałów kompozytowych a ich właściwościami barierowymi. Rodzaj napelniaczy hybrydowych ma również kluczowe znaczenie na finalne właściwości mechaniczne (wytrzymałość i wydłużenie przy zerwaniu) otrzymanych kompozytów.

Innowacyjność rozprawy doktorskiej została również potwierdzona w **publikacji P6**, w której istotnym wyzwaniem było **otrzymanie kompozytów o cechach biobójczych, co miało zapewnić wprowadzenie nowego typu napelniacza w postaci soli cynkowo-amonowej**. Odnotowano, że wprowadzenie do matrycy polipropylenowej zarówno napelniacza nanocelulozowego oraz nowosyntezowanego dodatku w postaci soli cynkowo-amonowej, wpływa na uzyskanie odporności na działanie bakterii i grzybów przez materiał kompozytowy. Ponadto stwierdzono zwiększenie elastyczności, uduchności i termostabilności oraz aktywności nukleacyjnej otrzymanych kompozytów.

Podsumowując, **uzyskane wyniki w niniejszej rozprawie doktorskiej pozwoliły na pozytywne zweryfikowanie założeń badawczych oraz postawionej hipotezy**. Istotnym osiągnięciem było znalezienie **nienotowanych dotychczas w literaturze ważnych zależności pomiędzy właściwościami strukturalno-morfologicznymi celulozy nanometrycznej (sterowanych w procesie hydrolizy enzymatycznej) a strukturą nadmolekularną kompozytów polimerowych, co w konsekwencji wpływa na ich finalne właściwości użytkowe i funkcjonalne**.

Warto podkreślić, że **uzyskane wyniki w dysertacji doktorskiej charakteryzują się znaczącym potencjałem aplikacyjnym, w szczególności mogących mieć zastosowanie podczas otrzymania „inteligentnego” materiału opakowaniowego o zwiększonych właściwościach zarówno barierowych, przeciwdrobnoustrojowych, jak i mechanicznych, co może skutkować wydłużeniem okresu przydatności do spożycia produktów spożywczych**. Jednocześnie, zaprezentowany proces otrzymywania innowacyjnych materiałów kompozytowych jest doskonałym przykładem zrównoważonych technologii projektowania opakowań o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych, gwarantując możliwość dalszego ich przetwarzania poprzez recykling materiałowy.

8. BIBLIOGRAFIA

1. Ahmad AA, Sarbon NM. *A comparative study: Physical, mechanical and antibacterial properties of bio-composite gelatin films as influenced by chitosan and zinc oxide nanoparticles incorporation*. Food Biosci. 43, 101250 (2021).
2. Verma MK et al. *Trends in packaging material for food products: historical background, current scenario, and future prospects*. J. Food Sci. Technol. 58, 4069–4082 (2021).
3. Raghuram H, Seier M, Koch T, Jones MP, Archodoulaki VM. *Smart design choices provide new applications for recycled polypropylene: The case for tribology*. Sustain. Mater. Technol. 38, e00745 (2023).
4. Sergi C, Tirillò J, Iacovacci C, Sarasini F. *Influence of reprocessing cycles on the morphological, thermal and mechanical properties of flax/basalt hybrid polypropylene composites*. Sustain. Mater. Technol. 36, e00648 (2023).
5. <https://www.chemanalyst.com/industry-report/polypropylene-pp-market-640> [dostęp: 15.05.2025 r.]
6. Trinh BM, Chang BP, Mekonnen TH. *The barrier properties of sustainable multiphase and multicomponent packaging materials: A review*. Prog. Mater. Sci. 133, 101071 (2023).
7. Dridi I, Landoulsi A, Smirani N. *Application of Essential Oils on Active Packaging Systems*. in Application of Essential Oils on Active Packaging Systems (2023).
8. Tajeddin B, Arabkhedri M. *Polymers and food packaging*. in Polymer Science and Innovative Applications (2020).
9. Suvarna V, Nair A, Mallya R, Khan T, Omri A. *Antimicrobial Nanomaterials for Food Packaging*. Antibiotics 11, 729 (2022).
10. Fadji T, Rashvand M, Daramola MO, Iwarere SA. *A Review on Antimicrobial Packaging for Extending the Shelf Life of Food*. Processes 11, 590 (2023).
11. Shanmugam K, Doosthosseini H, Varanasi S, Garnier G, Batchelor W. *Nanocellulose films as air and water vapour barriers: A recyclable and biodegradable alternative to polyolefin packaging*. Sustain. Mater. Technol. 22, e00115 (2019).
12. Eslami H, Mekonnen TH. *Flexible and green multilayer paper coating for barrier enhancement of paper packaging*. Sustain. Mater. Technol. 37, e00694 (2023).
13. Kim J, et al. *Enhanced barrier properties of biodegradable PBAT/acetylated lignin films*. Sustain. Mater. Technol. 37, e00686 (2023).
14. Maes C, et al. *Recent Updates on the Barrier Properties of Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH): A Review*. Polym. Rev. 58, 209 (2018).
15. Butler TI, Morris BA. *PE-Based Multilayer Film Structures*. in Multilayer Flexible Packaging 281 (2016).
16. Vera P, Canellas E, Nerín C. *Compounds responsible for off-odors in several samples composed by polypropylene, polyethylene, paper and cardboard used as food packaging materials*. Food Chem. 309, 125792 (2020).
17. Tartakowski Z. *Recycling of packaging multilayer films: New materials for technical products*. Resour. Conserv. Recycl. 55, 167 (2010).
18. Ramírez-Vargas E, Navarro-Rodríguez D, Huerta-Martínez BM, Medellín-Rodríguez FJ, Lin JS. *Morphological and mechanical properties of polypropylene [PP]/poly(ethylene vinyl acetate) [EVA] blends. I. Homopolymer PP/EVA systems*. Polym. Eng. Sci. 40, 2241 (2000).
19. Kakkar D, Maiti SN. *Effect of flexibility of ethylene vinyl acetate and crystallization of polypropylene on the mechanical properties of i-PP/EVA blends*. J. Appl. Polym. Sci. 123, 1905 (2012).
20. Castro-Landinez JF, Salcedo-Galan F, Medina-Perilla JA. *Polypropylene/Ethylene—And Polar—Monomer-Based Copolymers/Montmorillonite Nanocomposites: Morphology, Mechanical Properties, and Oxygen Permeability*. Polymers 13, 705 (2021).
21. Vilarinho F, Vaz MF, Silva AS. *The Use of Montmorillonite (MMT) in Food Nanocomposites: Methods of Incorporation, Characterization of MMT/Polymer Nanocomposites and Main Consequences in the Properties*. Recent Pat. Food Nutr. Agric. 11, 13 (2020).
22. Achilias DS, Karandrea E, Triantafyllidis KS, Ladavos A, Bikiaris DN. *Effect of organoclays type on solid-state polymerization (SSP) of poly(ethylene terephthalate): Experimental and modeling*. Eur. Polym. J. 63, 156 (2015).
23. Khalaj, M.-J., Ahmadi, H., Lesankhosh, R. & Khalaj, G. *Study of physical and mechanical properties of polypropylene nanocomposites for food packaging application: Nano-clay modified with iron nanoparticles*. Trends Food Sci. Technol. 51, 41–48 (2016).
24. Yussuf AA, et al. *Investigation of Polypropylene-Montmorillonite Clay Nanocomposite Films Containing a Pro-degradant Additive*. J. Polym. Environ. 26, 275 (2018).

25. Hosseinkhanli H, Aalaie J, Abdollahi M, Khalkhali T, Shojaei M. *Thermal, mechanical, and barrier properties of polyethylene/surlyn/organoclay nanocomposites blown films prepared by different mixing methods*. J. Vinyl. Addit. Technol. 21, 60 (2015).
26. Atta A, El-Saeed A, Al-Lohedan H, Wahby M. *Effect of Montmorillonite Nanogel Composite Fillers on the Protection Performance of Epoxy Coatings on Steel Pipelines*. Molecules 22, 905 (2017).
27. Wang ZM, Nakajima H, Manias E, Chung TC. *Exfoliated PP/Clay Nanocomposites Using Ammonium-Terminated PP as the Organic Modification for Montmorillonite*. Macromolecules 36, 8919 (2003).
28. Vasile C, et al. *Comparative Analysis of the Composition and Active Property Evaluation of Certain Essential Oils to Assess their Potential Applications in Active Food Packaging*. Materials 10, 45 (2017).
29. Vergis J, Gokulakrishnan P, Agarwal RK, Kumar A. *Essential Oils as Natural Food Antimicrobial Agents: A Review*. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 55, 1320 (2015).
30. Rai M, et al. *Synergistic antimicrobial potential of essential oils in combination with nanoparticles: Emerging trends and future perspectives*. Int. J. Pharm. 519, 67 (2017).
31. Ribeiro-Santos R, Andrade M, Sanches-Silva A. *Application of encapsulated essential oils as antimicrobial agents in food packaging*. Curr. Opin. Food Sci. 14, 78 (2017).
32. Ghazzy A, Naik RR, Shakya AK. *Metal–Polymer Nanocomposites: A Promising Approach to Antibacterial Materials*. Polymers 15, 2167 (2023).
33. Pachaipappan R, Rajendran S, Show PL, Manavalan K, Naushad Mu. *Metal/metal oxide nanocomposites for bactericidal effect: A review*. Chemosphere 272, 128607 (2021).
34. Narayanan A, Neera M, Ramana KV. *Synergized Antimicrobial Activity of Eugenol Incorporated Polyhydroxybutyrate Films Against Food Spoilage Microorganisms in Conjunction with Pediocin*. Appl. Biochem. Biotechnol. 170, 1379 (2013).
35. Janssen H, Hamill P, Hancock REW. *Peptide Antimicrobial Agents*. Clin Microbiol Rev 19, 491 (2006).
36. Soto KM, et al. *Stable nisin food-grade electrospun fibers*. J. Food Sci. Technol. 53, 3787 (2016).
37. Limjaroen P, Ryser E, Lockhart H, Harte B. *Development of a Food Packaging Coating Material with Antimicrobial Properties*. J. Plast. Film. Sheet 19, 95 (2003).
38. Conte A, et al. *Antimicrobial Activity of Immobilized Lysozyme on Plasma-Treated Polyethylene Films*. J. Food Prot. 71, 119 (2008).
39. Muriel-Galet V, Talbert JN, Hernandez-Munoz P, Gavara R, Goddard JM. *Covalent Immobilization of Lysozyme on Ethylene Vinyl Alcohol Films for Nonmigrating Antimicrobial Packaging Applications*. J. Agric. Food Chem. 61, 6720 (2013).
40. Corradini C, et al. *Antimicrobial films containing lysozyme for active packaging obtained by sol-gel technique*. J. Food. Eng. 119, 580 (2013).
41. Cruz-Romero MC, Murphy T, Morris M, Cummins E, Kerry JP. *Antimicrobial activity of chitosan, organic acids and nano-sized solubilises for potential use in smart antimicrobially-active packaging for potential food applications*. Food Control 34, 393 (2013).
42. Vartiainen J, Skytta E, Ahvenainen-Rantala R, Enqvist J. *Antimicrobial and Barrier Properties of LDPE Films Containing Imazalil and EDTA*. J. Plast. Film Sheet. 19, 249 (2003).
43. Weng YM, Hotchkiss JH. *Inhibition of Surface Molds on Cheese by Polyethylene Film Containing the Antimycotic Imazalil*. J. Food Prot. 55, 367 (1992).
44. Prakash J, Sun S, Swart HC, Gupta RK. *Noble metals-TiO₂ nanocomposites: From fundamental mechanisms to photocatalysis, surface enhanced Raman scattering and antibacterial applications*. Appl. Mater. Today 11, 82 (2018).
45. Prasert A, Sontikaew S, Sriprapai D, Chuangchote S. *Polypropylene/ZnO Nanocomposites: Mechanical Properties, Photocatalytic Dye Degradation, and Antibacterial Property*. Materials 13, 914 (2020).
46. Strasakova M, Pummerova M, Filatova K, Sedlarik V. *Immobilization of Caraway Essential Oil in a Polypropylene Matrix for Antimicrobial Modification of a Polymeric Surface*. Polymers 13, 906 (2021).
47. Dobrucka R, Przekop P. *New perspectives in active and intelligent food packaging*. J. Food Process. Preserv. 43, e14194 (2019).
48. Mizelińska M, Bartkowiak A. *Overview of Food Antimicrobial Packaging*. in Food Processing and Packaging Technologies - Recent Advances (2023).
49. Akhila PP, et al. *Application of innovative packaging technologies to manage fungi and mycotoxin contamination in agricultural products: Current status, challenges, and perspectives*. Toxicon 214, 18 (2022).
50. Phanthong P, et al. *Nanocellulose: Extraction and application*. Carbon Resour. Convers. 1, 32 (2018).
51. Seddiqi H, et al. *Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications*. Cellulose 28, 1893 (2021).
52. Estela R, Luis J. *Hydrolysis of Biomass Mediated by Cellulases for the Production of Sugars*. in Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization (2013).
53. Wertz JL, Mercier JP, Bédoué O. *Enzymatic hydrolysis of cellulose*. in Cellulose Science and Technology (2010).

54. Anwar Z, Gulfranz M, Irshad M. *Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review*. J. Radiat. Res. Appl. Sci. 7, 163 (2014).
55. Huo Y, et al. *Nanocellulose-Based Composite Materials Used in Drug Delivery Systems*. Polymers 14, 2648 (2022).
56. Jarvis MC. *Hydrogen bonding and other non-covalent interactions at the surfaces of cellulose microfibrils*. Cellulose 30, 667 (2023).
57. Mwaikambo LY, Ansell MP. *Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization*. J. Appl. Polym. Sci. 84, 2222 (2002).
58. French AD, Johnson GP. *Cellulose Shapes*. in Cellulose: Molecular and Structural Biology (2007).
59. Zuber M, Zia KM, Bhatti IA, Ali Z, Arshad MU, Saif MJ. *Modification of cellulosic fibers by UV-irradiation. Part II: After treatments effects*, Int. J. Biol. Macromol. 51,743 (2012).
60. Nunes RCR. *Rubber nanocomposites with nanocellulose*. in Progress in Rubber Nanocomposites 463 (2017).
61. Wu Q, et al. *Crystalline stability of cellulose III nanocrystals in the hydrothermal treatment and NaOH solution*. Carbohydr. Polym. 249, 116827 (2020).
62. Li X, Sun C, Zhou B, He Y. *Determination of Hemicellulose, Cellulose and Lignin in Moso Bamboo by Near Infrared Spectroscopy*. Sci. Rep. 5, 17210 (2015).
63. Jones D, Ormondroyd GO, Curling SF, Popescu CM, Popescu MC. *Chemical compositions of natural fibres*. in Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction (2017).
64. Wakerley DW, et al. *Solar-driven reforming of lignocellulose to H₂ with a CdS/CdO_x photocatalyst*. Nat. Energy 2, 17021 (2017).
65. Zhao X, et al. *Bioinspired design toward nanocellulose-based materials*. Mater. Today 66, 409 (2023).
66. Barampouti EM, Mai S, Moustakas K, Malamis D, Loizidou M. *Status and perspectives of agricultural residues in a circular and resource-efficient context*. in Clean Energy and Resources Recovery 49 (2021).
67. Darwesh OM, Habib YM, Gharieb MM, Matter IA. *Isolation and application of the novel Aspergillus nidulans (OD1) for nanocellulose production from some agro-cellulosic wastes*. Biomass Convers. Biorefin. (2023).
68. Hao W, et al. *A review on nanocellulose as a lightweight filler of polyolefin composites*. Carbohydr. Polym. 243, 116466 (2020).
69. Ghasemlou M, Daver F, Ivanova EP, Habibi Y, Adhikari B. *Surface modifications of nanocellulose: From synthesis to high-performance nanocomposites*. Prog. Polym. Sci. 119, 101418 (2021).
70. Trache D, et al. *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications*. Front. Chem. 8 (2020).
71. Masek A, Kosmalka A. *Technological limitations in obtaining and using cellulose biocomposites*. Front. Bioeng. Biotechnol. 10 (2022).
72. Klemm D, et al. *Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials*. Angew. Chem. Int. Ed. 50, 5438 (2011).
73. Taokaew S, Kriangkrai W. *Recent Progress in Processing Cellulose Using Ionic Liquids as Solvents*. Polysaccharides 3, 671 (2022).
74. Lin N, Dufresne A. *Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect*. Eur. Polym. J. 59, 302 (2014).
75. Martelli-Tosi M, et al. *Soybean straw nanocellulose produced by enzymatic or acid treatment as a reinforcing filler in soy protein isolate films*. Carbohydr. Polym. 198, 61 (2018).
76. Lengowski EC, et al. *Different degree of fibrillation: strategy to reduce permeability in nanocellulose-starch films*. Cellulose 27, 10855 (2020).
77. Lengowski, EC, Franco TS, Viana LC, Bonfatti Júnior EA, de Muñiz GIB. *Micro and nanoengineered structures and compounds: nanocellulose*. Cellulose 30, 10595 (2023).
78. Iwamoto S, Lee SH, Endo T. *Relationship between aspect ratio and suspension viscosity of wood cellulose nanofibers*. Polym. J. 46, 73 (2014).
79. Usmani MA, Khan I, Gazal U, Mohamad Haafiz MK, Bhat AH. *Interplay of polymer bionanocomposites and significance of ionic liquids for heavy metal removal*. in Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications (2018).
80. Boroujeni FM, Fioravanti G, Kander R. *Synthesis and Characterization of Cellulose Microfibril-Reinforced Polyvinyl Alcohol Biodegradable Composites*. Materials 17, 526 (2024).
81. Hasan N, et al. *Recent advances of nanocellulose in drug delivery systems*. J. Pharm. Investig. 50, 553 (2020).
82. Haldar D, Purkait MK. *Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: A review on synthesis, applications and advancements*. Carbohydr. Polym. 250, 116937 (2020).
83. Kangas H, et al. *Characterization of fibrillated celluloses. A short review and evaluation of characteristics with a combination of methods*. Nord. Pulp. Paper. Res. J. 29, 129 (2014).

84. Oh K, Lee JH, Im W, Rajabi Abhari A, Lee HL. *Role of Cellulose Nanofibrils in Structure Formation of Pigment Coating Layers*. Ind. Eng. Chem. Res. 56, 9569 (2017).
85. Thoorens G, Krier F, Leclercq B, Carlin B, Evrard B. *Microcrystalline cellulose, a direct compression binder in a quality by design environment—A review*. Int. J. Pharm. 473, 64 (2014).
86. Kaur P, et al. *Nanocellulose: Resources, Physio-Chemical Properties, Current Uses and Future Applications*. Front. Nanotechnol. 3, (2021).
87. Abdul Khalil HPS, et al. *Cellulosic Nanocomposites from Natural Fibers for Medical Applications: A Review*. in Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application (2015).
88. Gumrah Dumanli A. *Nanocellulose and its Composites for Biomedical Applications*. Curr. Med. Chem. 24, 512 (2017).
89. Kim HJ, Lee WJ. *The Influence of Cellulose Nanocrystal Characteristics on Regenerative Silk Composite Fiber Properties*. Materials 16, 2323 (2023).
90. Cainglet HE, et al. *Rapid cellulose nanomaterial characterisation by rheology*. Cellulose 30, 4971 (2023).
91. Kafy A, et al. *Cellulose long fibers fabricated from cellulose nanofibers and its strong and tough characteristics*. Sci. Rep. 7, 17683 (2017).
92. Einfeldt J, Kwasniewski A. *Characterization of different types of cellulose by dielectric spectroscopy*. Cellulose 9, 225 (2002).
93. Lauri J, et al. *Online measurement of floc size, viscosity, and consistency of cellulose microfibril suspensions with optical coherence tomography*. Cellulose 28, 3373 (2021).
94. Bracone EM, Luduena NL, Alvarez AV. *Optimization of acid hydrolysis process for the preparation cellulose nanofibrils*. Adv. Mater. Lett. 10, 499 (2019).
95. Tahir D, et al. *Sources, Chemical Functionalization, and Commercial Applications of Nanocellulose and Nanocellulose-Based Composites: A Review*. Polymers 14, 4468 (2022).
96. de Amorim JDP, et al. *Plant and bacterial nanocellulose: production, properties and applications in medicine, food, cosmetics, electronics and engineering. A review*. Environ. Chem. Lett. 18, 851 (2020).
97. da Silva MTP, Carvalho JC, Pergher SBC, Braga TP. *Carboxymethylcellulose template synthesis of porous aluminium oxide from hybrid spheres: influence of the degree of substitution and polymerization*. J. Porous Mater. 23, 811 (2016).
98. Tabuchi M, Watanabe K, Morinaga Y, Yoshinaga F. *Acetylation of Bacterial Cellulose: Preparation of Cellulose Acetate Having a High Degree of Polymerization*. Biosci. Biotechnol. Biochem. 62, 1451 (1998).
99. Foroughi F, Rezvani Ghomi E, Morshedi Dehaghi F, Borayek R, Ramakrishna S. *A Review on the Life Cycle Assessment of Cellulose: From Properties to the Potential of Making It a Low Carbon Material*. Materials 14, 714 (2021).
100. Kafy A, et al. *Cellulose long fibers fabricated from cellulose nanofibers and its strong and tough characteristics*. Sci. Rep. 7, 17683 (2017).
101. Gea S, et al. *Isolation and Characterisation of Cellulose Nanofibre and Lignin from Oil Palm Empty Fruit Bunches*. Materials 13, 2290 (2020).
102. Dufresne A. *Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial*. Mater. Today 16, 220 (2013).
103. Dahlem MA, Borsoi C, Hansen B, Catto AL. *Evaluation of different methods for extraction of nanocellulose from yerba mate residues*. Carbohydr. Polym. 218, 78 (2019).
104. Zhang Y, Zhang C, Wang Y. *Recent progress in cellulose-based electrospun nanofibers as multifunctional materials*. Nanoscale Adv. 3, 6040 (2021).
105. Carneiro Pessan C, Silva Bernardes J, Bettini SHP, Leite ER. *Oxidized cellulose nanofibers from sugarcane bagasse obtained by microfluidization: Morphology and rheological behavior*. Carbohydr. Polym. 304, 120505 (2023).
106. Ferreira RR, et al. *Use of ball mill to prepare nanocellulose from eucalyptus biomass: Challenges and process optimization by combined method*. Mater. Today Commun. 22, 100755 (2020).
107. Norizan MN, et al. *Nanocellulose-Based Nanocomposites for Sustainable Applications: A Review*. Nanomaterials 12, 3483 (2022).
108. Samsalee N, Meerasri J, Sothornvit R. *Rice husk nanocellulose: Extraction by high-pressure homogenization, chemical treatments and characterization*. Carbohydr. Polym. Tech. 6, 100353 (2023).
109. Li W, Yue J, Liu S. *Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites*. Ultrason. Sonochem. 19, 479 (2012).
110. Yeh AI, Huang YC, Chen SH. *Effect of particle size on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulose*. Carbohydr. Polym. 79, 192 (2010).
111. Abdul Khalil HPS, et al. *Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review*. Carbohydr. Polym. 99, 649 (2014).
112. Siró I, Plackett D. *Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review*. Cellulose 17, 459 (2010).

113. Nickerson RF, Habrle JA. *Cellulose Intercrystalline Structure*. Ind. Eng. Chem. 39, 1507 (1947).
114. Lavoie JM. *Implementing 2nd generation liquid biofuels in a fossil fuel-dominated market: Making the right choices*. Curr Opin Green Sustain Chem 2, 45 (2016).
115. Kong-Win Chang J, Duret X, Berberi V, Zahedi-Niaki H, Lavoie JM. *Two-Step Thermochemical Cellulose Hydrolysis With Partial Neutralization for Glucose Production*. Front Chem 6 (2018).
116. Yu X, et al. *Preparation and Characterization of Cellulose Nanocrystal Extraction From Pennisetum hybridum Fertilized by Municipal Sewage Sludge via Sulfuric Acid Hydrolysis*. Front Energy Res 9 (2021).
117. Dufresne A. *Preparation of microfibrillated cellulose*. in Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials. (2012).
- ?118. Mihaela D, et al. *Properties of Polymer Composites with Cellulose Microfibrils*. in Advances in Composite Materials - Ecodesign and Analysis (2011).
119. Wang N, Ding E, Cheng R. *Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups*. Polymer 48, 3486 (2007).
120. Johar N, Ahmad I, Dufresne A. *Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk*. Ind. Crops. Prod. 37, 93 (2012).
121. Huang YB, Fu Y. *Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts*. Green Chem. 15, 1095 (2013).
122. Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD. *Dissolution of Cellose with Ionic Liquids*. J. Am. Chem. Soc 124, 4974 (2002).
123. Tenhunen TM, et al. *Method for Forming Pulp Fibre Yarns Developed by a Design-driven Process*. Bioresources 11 (2016).
124. Morais ES, et al. *Use of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Polysaccharides Dissolution and Extraction Processes towards Sustainable Biomass Valorization*. Molecules 25, 3652 (2020).
125. Moyer P, et al. *Relationship between lignocellulosic biomass dissolution and physicochemical properties of ionic liquids composed of 3-methylimidazolium cations and carboxylate anions*. Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 2508 (2018).
126. Isik M, Sardon H, Mecerreyes D. *Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials*. Int. J. Mol. Sci. 15, 11922 (2014).
127. Taokaew S, Kriangkrai W. *Recent Progress in Processing Cellulose Using Ionic Liquids as Solvents*. Polysaccharides 3, 671 (2022).
128. Gericke M, Fardim P, Heinze T. *Ionic Liquids — Promising but Challenging Solvents for Homogeneous Derivatization of Cellulose*. Molecules 17, 7458 (2012).
129. Lindman B, Karlström G, Stigsson L. *On the mechanism of dissolution of cellulose*. J. Mol. Liq. 156, 76 (2010).
130. Lee HV, Hamid SBA, Zain SK. *Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process*. Sci. World J. 20 (2014).
131. Pinkert A, Marsh KN, Pang S, Staiger MP. *Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose*. Chem. Rev. 109, 6712 (2009).
132. Dissanayake N, Thalangamaarachchige VD, Troxell S, Quitevis EL, Abidi N. *Substituent effects on cellulose dissolution in imidazolium-based ionic liquids*. Cellulose 25, 6887 (2018).
133. Witos J, Russo G, Ruokonen SK, Wiedmer SK. *Unraveling Interactions between Ionic Liquids and Phospholipid Vesicles Using Nanoplasmonic Sensing*. Langmuir 33, 1066 (2017).
134. Ruokonen SK, et al. *Effect of Ionic Liquids on Zebrafish (Danio rerio) Viability, Behavior, and Histology; Correlation between Toxicity and Ionic Liquid Aggregation*. Environ. Sci. Technol. 50, 7116 (2016).
135. Isik M, Sardon H, Mecerreyes D. *Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials*. Int. J. Mol. Sci. 15, 11922 (2014).
136. Vitz J, Erdmenger T, Haensch C, Schubert US. *Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids*. Green Chem. 11, 417 (2009).
137. 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 19, 37 (2012).
138. Sayyed AJ, Deshmukh NA, Pinjari DV. *A critical review of manufacturing processes used in regenerated cellulosic fibres: viscose, cellulose acetate, cuprammonium, LiCl/DMAc, ionic liquids, and NMMO based lyocell*. Cellulose 26, 2913 (2019).
139. Aghmih K, et al. *Synthesis and application of functionalized ionic liquids-based imidazolium as solvent for cotton fibre cellulose dissolution*. Cellulose 30, 1467 (2023).
140. Zhang H, Wu J, Zhang J, He J. *1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride Room Temperature Ionic Liquid: A New and Powerful Nonderivatizing Solvent for Cellulose*. Macromolecules 38, 8272 (2005).
141. Ferreira DC, et al. *Binary mixtures of ionic liquids-DMSO as solvents for the dissolution and derivatization of cellulose: Effects of alkyl and alkoxy side chains*. Carbohydr. Polym. 212, 206 (2019).
142. Ma K, Jin X, Zheng M, Gao H. *Dissolution and functionalization of celluloses using 1,2,3-triazolium ionic liquid*. Carbohydr. Polym. Tech. 2, 100109 (2021).

143. Li Y, *et al.* Dissolving process of a cellulose bunch in ionic liquids: a molecular dynamics study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 17894 (2015).
144. El Seoud OA, Koschella A, Fidale LC, Dorn S, Heinze T. *Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities.* *Biomacromolecules* 8, 2629 (2007).
145. Nishimura Y, Yokogawa D, Irle S. *Theoretical study of cellobiose hydrolysis to glucose in ionic liquids.* *Chem. Phys. Lett.* 603, 7 (2014).
146. Zhu JY, Sabo R, Luo X. *Integrated production of nano-fibrillated cellulose and cellulosic biofuel (ethanol) by enzymatic fractionation of wood fibers.* *Green Chem.* 13, 1339 (2011).
147. Taherzadeh M, Karimi K. *Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review.* *Int. J. Mol. Sci.* 9, 1621 (2008).
148. van Wyk JPH. *Biodegradation of Waste Cellulose.* *J. Polym. Environ.* 11, 23 (2003).
149. Martelli-Tosi M, Torricillas M. da S, Martins MA, Assis OBG, Tapia-Blácido DR. *Using Commercial Enzymes to Produce Cellulose Nanofibers from Soybean Straw.* *J. Nanomater.* 2016, 1 (2016).
150. Henriksson M, Henriksson G, Berglund LA, Lindström T. *An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers.* *Eur. Polym. J.* 43, 3434 (2007).
151. Zhu JY, Sabo R, Luo X. *Integrated production of nano-fibrillated cellulose and cellulosic biofuel (ethanol) by enzymatic fractionation of wood fibers.* *Green Chem.* 13, 1339 (2011).
152. Pirich CL, Picheth GF, Fontes AM, Delgado-Aguilar M, Ramos LP. *Disruptive enzyme-based strategies to isolate nanocelluloses: a review.* *Cellulose* 27, 5457 (2020).
153. Pirich CL, *et al.* *Influence of mechanical pretreatment to isolate cellulose nanocrystals by sulfuric acid hydrolysis.* *Int. J. Biol. Macromol.* 130, 622 (2019).
154. Hamad WY, Miao C, Beck S. *Growing the Bioeconomy: Advances in the Development of Applications for Cellulose Filaments and Nanocrystals.* *Ind. Biotechnol.* 15, 133 (2019).
155. Chen XQ, Deng XY, Shen WH, Jia MY. *Preparation and characterization of the spherical nanosized cellulose by the enzymatic hydrolysis of pulp fibers.* *Carbohydr. Polym.* 181, 879 (2018).
156. Wang H, *et al.* *High-Temperature Enzymatic Breakdown of Cellulose.* *Appl. Environ. Microbiol.* 77, 5199 (2011).
157. Szentner K, *et al.* *Enzymatic hydrolysis of cellulose using extracts from insects.* *Carbohydr. Res.* 485, 107811 (2019).
158. Dimarogona M, Topakas E, Christakopoulos P. *Cellulose degradation by oxidative enzymes.* *Comput. Struct. Biotechnol. J.* 2, e201209015 (2012).
159. Bernardes A, *et al.* *Carbohydrate binding modules enhance cellulose enzymatic hydrolysis by increasing access of cellulases to the substrate.* *Carbohydr. Polym.* 211, 57 (2019).
160. Jaiswal AK, *et al.* *Rheological behavior of high consistency enzymatically fibrillated cellulose suspensions.* *Cellulose* 28, 2087 (2021).
161. Roth JCG, Hoeltz M, Benitez LB. *Current approaches and trends in the production of microbial cellulases using residual lignocellulosic biomass: a bibliometric analysis of the last 10 years.* *Arch. Microbiol.* 202, 935 (2020).
162. Arantes V, *et al.* *The current status of the enzyme-mediated isolation and functionalization of nanocelluloses: production, properties, techno-economics, and opportunities.* *Cellulose* 27, 10571 (2020).
163. Albornoz-Palma G, Ching D, Valerio O, Mendonça RT, Pereira M. *Effect of lignin and hemicellulose on the properties of lignocellulose nanofibril suspensions.* *Cellulose* 27, 10631 (2020).
164. Michelin M, Gomes DG, Romani A, Polizeli M. de LTM, Teixeira JA. *Nanocellulose Production: Exploring the Enzymatic Route and Residues of Pulp and Paper Industry.* *Molecules* 25, 3411 (2020).
165. Imai M, Horikawa Y, Kiyoto S, Imai T, Sugiyama J. *Structural changes in sugarcane bagasse cellulose caused by enzymatic hydrolysis.* *J. Wood Sci.* 66, 11 (2020).
166. Wiman M, *et al.* *Cellulose accessibility determines the rate of enzymatic hydrolysis of steam-pretreated spruce.* *Bioresour. Technol.* 126, 208 (2012).
167. Tong X, Shen W, Chen X, Jia M, Roux J. *Preparation and mechanism analysis of morphology-controlled cellulose nanocrystals via compound enzymatic hydrolysis of eucalyptus pulp.* *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020).
168. Chen XQ, Pang GX, Shen WH, Tong X, Jia MY. *Preparation and characterization of the ribbon-like cellulose nanocrystals by the cellulase enzymolysis of cotton pulp fibers.* *Carbohydr. Polym.* 207, 713 (2019).
169. Percival Zhang YH, Himmel ME, Mielenz JR. *Outlook for cellulase improvement: Screening and selection strategies.* *Biotechnol. Adv.* 24, 452 (2006).
170. Leo VV, Zothanpuia L, Ramesh N, Singh BP. *Microorganisms as an Efficient Tool for Cellulase Production: Availability, Diversity, and Efficiency.* in *New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering* 45 (2019).

171. Ma X, Li S, Tong X, Liu K. *An overview on the current status and future prospects in Aspergillus cellulase production*. Environ. Res. 244, 117866 (2024).
172. Edens RE. *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*. J. Am. Chem. Soc. 127, 10119 (2005).
173. Li X, Converse AO, Wyman CE. *Characterization of Molecular Weight Distribution of Oligomers from Autocatalyzed Batch Hydrolysis of Xylan*. in Biotechnology for Fuels and Chemicals 515 (2003).
174. Lynd LR, Wyman CE, Gerngross TU. *Biocommodity Engineering*. Biotechnol. Prog. 15, 777 (1999).
175. Dimarogona M, Topakas E, Christakopoulos P. *Cellulose Degradation By Oxidative Enzymes*. Comput. Struct. Biotechnol. J. 2, e201209015 (2012).
176. Meenu K, Singh G, Vishwakarma RA. *Molecular Mechanism of Cellulase Production Systems in Trichoderma*. in Biotechnology and Biology of Trichoderma 319 (2014).
177. Bayer EA, Belaich JP, Shoham Y, Lamed R. *The Cellulosomes: Multienzyme Machines for Degradation of Plant Cell Wall Polysaccharides*. Annu. Rev. Microbiol. 58, 521 (2004).
178. Greene ER, Himmel ME, Beckham GT, Tan Z. *Glycosylation of Cellulases: Engineering Better Enzymes for Biofuels*. Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 72, 63 (2015).
179. Yang T, et al. *Preparation of cellulose nanocrystals from commercial dissolving pulp using an engineered cellulase system*. Bioresour. Bioprocess. 10, 42 (2023).
180. Geng A. *Genetic Transformation and Engineering of Trichoderma reesei for Enhanced Enzyme Production*. in Biotechnology and Biology of Trichoderma 193 (2014).
181. Lindman B, Karlström G, Stigsson L. *On the mechanism of dissolution of cellulose*. J. Mol. Liq. 156, 76 (2010).
182. Langston JA, et al. *Oxidoreductive Cellulose Depolymerization by the Enzymes Cellobiose Dehydrogenase and Glycoside Hydrolase 61*. Appl. Environ. Microbiol. 77, 7007 (2011).
183. Wang H, et al. *High-Temperature Enzymatic Breakdown of Cellulose*. Appl. Environ. Microbiol. 77, 5199 (2011).
184. Dashtban M, Schraft H, Qin W. *Fungal Bioconversion of Lignocellulosic Residues; Opportunities & Perspectives*. Int. J. Biol. Sci. 578 (2009).
185. de Vries RP, Visser J. *Aspergillus Enzymes Involved in Degradation of Plant Cell Wall Polysaccharides*. Microbiol. Mol. Biol. Rev. 65, 497 (2001).
186. de Vries RP, et al. *Comparative genomics reveals high biological diversity and specific adaptations in the industrially and medically important fungal genus Aspergillus*. Genome Biol. 18, 28 (2017).
187. Mrudula S, Murugammal R. *Production of cellulase by Aspergillus niger under submerged and solid state fermentation using coir waste as a substrate*. Braz. J. Microbiol. 42, 1119 (2011).
188. Manjusha WA, Josphine JS, Deepa PK, Sujatha S, Ahil Raj S. *Biosoftening of banana pseudostem fiber using cellulase and pectinase enzyme isolated from Aspergillus niger for textile industry*. J. Genet. Eng. Biotechnol. 21, 170 (2023).
189. Cologna N, de M, di et al. *Exploring Trichoderma and Aspergillus secretomes: Proteomics approaches for the identification of enzymes of biotechnological interest*. Enzyme Microb. Technol. 109, 1 (2018).
190. Farooq A, et al. *Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials*. Int. J. Biol. Macromol. 154, 1050 (2020).
191. Mokhena TC, John MJ. *Cellulose nanomaterials: new generation materials for solving global issues*. Cellulose 27, 1149 (2020).
192. Salimi S, Sotudeh-Gharebagh R, Zarghami R, Chan SY, Yuen KH. *Production of Nanocellulose and Its Applications in Drug Delivery: A Critical Review*. ACS Sustain. Chem. Eng. 7, 15800 (2019).
193. Bhat MK. *Cellulases and related enzymes in biotechnology*. Biotechnol. Adv. 18, 355 (2000).
194. Camargo LA, et al. *Feasibility of Manufacturing Cellulose Nanocrystals from the Solid Residues of Second-Generation Ethanol Production from Sugarcane Bagasse*. Bioenergy Res. 9, 894 (2016).
195. Anderson SR, et al. *Enzymatic preparation of nanocrystalline and microcrystalline cellulose*. Tappi J. 13, 35 (2014).
196. George J, Ramana KV, Bawa AS, Siddaramaiah. *Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites*. Int. J. Biol. Macromol. 48, 50 (2011).
197. Yang J, et al. *Nanocellulose-based composite aerogels toward the environmental protection: Preparation, modification and applications*. Environ. Res. 236, 116736 (2023).
198. Yang T, Guo Y, Gao N, Li X, Zhao J. *Modification of a cellulase system by engineering Penicillium oxalicum to produce cellulose nanocrystal*. Carbohydr. Polym. 234, 115862 (2020).
199. de Oliveira Júnior SD, et al. *Enzymatic extract of Aspergillus fumigatus CCT 7873 for hydrolysis of sugarcane bagasse and generation of cellulose nanocrystals (CNC)*. Biomass Convers. Biorefin. 12, 5515 (2022).
200. Filson PB, Dawson-Andoh BE, Schwegler-Berry D. *Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp*. Green Chem. 11, 1808 (2009).

201. Satyamurthy P, Jain P, Balasubramanya RH, Vigneshwaran N. *Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis*. Carbohydr. Polym. 83, 122 (2011).
202. Teixeira RSS, et al. *Combining biomass wet disk milling and endoglucanase/ β -glucosidase hydrolysis for the production of cellulose nanocrystals*. Carbohydr. Polym. 128, 75 (2015).
203. Ren RW, Chen XQ, Shen WH. *Preparation and separation of pure spherical cellulose nanocrystals from microcrystalline cellulose by complex enzymatic hydrolysis*. Int. J. Biol. Macromol. 202, 1 (2022).
204. Pereira B, Arantes V. *Production of cellulose nanocrystals integrated into a biochemical sugar platform process via enzymatic hydrolysis at high solid loading*. Ind. Crops. Prod. 152, 112377 (2020).
205. Yang T, et al. *Effect of endoglucanases from different glycoside hydrolase families on enzymatic preparation of cellulose nanocrystal*. Ind. Crops Prod. 155, 112755 (2020).
206. Beyene D, et al. *Enzymatically-Mediated Co-Production of Cellulose Nanocrystals and Fermentable Sugars*. Catalysts 7, 322 (2017).
207. Babicka M, et al. *The effect of the time process of enzymatic hydrolysis on nanocellulose properties*. Annals of WULS, For. and Wood Technol. 115, 101 (2021).
208. Satyamurthy P, Vigneshwaran N. *A novel process for synthesis of spherical nanocellulose by controlled hydrolysis of microcrystalline cellulose using anaerobic microbial consortium*. Enzyme Microb. Technol. 52, 20 (2013).
209. Zhang Q, et al. *High yielding, one-step mechano-enzymatic hydrolysis of cellulose to cellulose nanocrystals without bulk solvent*. Bioresour. Technol. 331, 125015 (2021).
210. Rovera C, et al. *Enzymatic Hydrolysis in the Green Production of Bacterial Cellulose Nanocrystals*. ACS Sustain. Chem. Eng. 6, 7725 (2018).
211. Rovera C, Fiori F, Trabattoni S, Romano D, Farris S. *Enzymatic Hydrolysis of Bacterial Cellulose for the Production of Nanocrystals for the Food Packaging Industry*. Nanomaterials 10, 735 (2020).
212. Cui S, Zhang S, Ge S, Xiong L, Sun Q. *Green preparation and characterization of size-controlled nanocrystalline cellulose via ultrasonic-assisted enzymatic hydrolysis*. Ind. Crops. Prod. 83, 346 (2016).
213. Tang Y, et al. *Extraction of cellulose nano-crystals from old corrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication*. Carbohydr. Polym. 125, 360 (2015).
214. Babicka M, et al. *Preparation of nanocellulose by hydrolysis with ionic liquids and two-step hydrolysis with ionic liquids and enzymes*. Annals of WULS, For. and Wood Technol. 116, 5 (2021).
215. Thakur V, Guleria A, Kumar S, Sharma S, Singh K. *Recent advances in nanocellulose processing, functionalization and applications: a review*. Mater. Adv. 2, 1872 (2021).
216. Fahma F, Febiyanti I, Lisdayana N, Arnata IW, Sartika D. *Nanocellulose as a new sustainable material for various applications: a review*. Arch. Mater.Sci.Eng. 2, 49 (2021).
217. Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ. *Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications*. Chem. Rev. 110, 3479 (2010).
218. Negi A, Tehrani-Bagha AR. *Cellulose Functionalization Using N-Heterocyclic-Based Leaving Group Chemistry*. Polymers 16, 149 (2024).
219. Wang Y, Wang X, Xie Y, Zhang K. *Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application*. Cellulose 25, 3703 (2018).
220. Li D, Henschen J, Ek M. *Esterification and hydrolysis of cellulose using oxalic acid dihydrate in a solvent-free reaction suitable for preparation of surface-functionalised cellulose nanocrystals with high yield*. Green Chem. 19, 5564 (2017).
221. Lease J, Kawano T, Andou Y. *Esterification of Cellulose with Long Fatty Acid Chain through Mechanochemical Method*. Polymers 13, 4397 (2021).
222. Abdulkhani A, Hosseinzadeh J, Ashori A, Dadashi S, Takzare Z. *Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite*. Polym. Test. 35, 73 (2014).
223. Potthast A, et al. *Acetylation of cellulose – Another pathway of natural cellulose aging during library storage of books and papers*. Carbohydr. Polym. 287, 119323 (2022).
224. Mantanis GI. *Chemical Modification of Wood by Acetylation or Furfurylation: A Review of the Present Scaled-up Technologies*. Bioresources 12 (2017).
225. Jia X, et al. *Synthesis and Characterization of Corn Stover-Based Cellulose Triacetate Catalyzed by Ionic Liquid Phosphotungstate*. Int. J. Mol. Sci. 23, 6783 (2022).
226. Ashori A, Babae M, Jonoobi M, Hamzeh Y. *Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion*. Carbohydr. Polym. 102, 369 (2014).
227. Isik M, Sardon H, Mecerreyes D. *Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials*. Int. J. Mol. Sci. 15, 11922 (2014).
228. Williamson SL, McCormick CL. *Cellulose Derivatives Synthesized via Isocyanate and Activated Ester Pathways in Homogeneous Solutions of Lithium Chloride/N,N-Dimethylacetamide*. J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem. 35, 1915 (1998).

229. Ungerer B, Müller U, Potthast A, Herrero Acero E, Veigel S. *Chemical and physical interactions of regenerated cellulose yarns and isocyanate-based matrix systems*. Sci. Rep. 11, 11647 (2021).
230. Abushammala H, Mao J. *A Review of the Surface Modification of Cellulose and Nanocellulose Using Aliphatic and Aromatic Mono- and Di-Isocyanates*. Molecules 24, 2782 (2019).
231. Thompson L, et al. *Cellulose Nanocrystals: Production, Functionalization and Advanced Applications*. Rev. Adv. Mater. Sci. 58, 1 (2019).
232. Dong Y, et al. *Design and synthesis of amine-functionalized cellulose with multiple binding sites and their application in C C bond forming reactions*. Int. J. Biol. Macromol. 130, 778 (2019).
233. Nypelö T, Berke B, Spirk S, Sirviö JA. *Review: Periodate oxidation of wood polysaccharides—Modulation of hierarchies*. Carbohydr. Polym. 252, 117105 (2021).
234. Siuda J, Perdoch W, Mazela B, Zborowska M. *Catalyzed Reaction of Cellulose and Lignin with Methyltrimethoxysilane—FT-IR, ¹³C NMR and ²⁹Si NMR Studies*. Materials 12, 2006 (2019).
235. Gadhawe RV, Dhawale PV, Sorate CS. *Surface Modification of Cellulose with Silanes for Adhesive Application: Review*. Open J. Polym. Chem. 11, 11 (2021).
236. Brochier Salon MC, Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem MN, Gandini A. *Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions*. J. Colloid Interface Sci. 289, 249 (2005).
237. Tavakolian M, Jafari SM, van de Ven TGM. *A Review on Surface-Functionalized Cellulosic Nanostructures as Biocompatible Antibacterial Materials*. Nanomicro. Lett. 12, 73 (2020).
238. Sandberg D, Kutnar A, Mantanis G. *Wood modification technologies - a review*. IForest 10, 895 (2017).
239. Aridos G, Laali KK. *Ionic Liquids as Novel Media and Catalysts for Electrophilic/Onium Ion Chemistry and Metal-Mediated Reactions*. in Green Chem. 555 (2018).
240. Guo M, et al. *Functionalization of Cellulose Nanocrystals with PEG-Metal-Chelating Block Copolymers via Controlled Conjugation in Aqueous Media*. ACS Omega 1, 93 (2016).
241. Ochiai B, et al. *Milling in Seconds Accelerates Acetylation of Cellulose in Hours*. ACS Omega 4, 17542 (2019).
242. Sarvaramini A, Gravel O, Larachi F. *Torrefaction of ionic-liquid impregnated lignocellulosic biomass and its comparison to dry torrefaction*. Fuel 103, 814 (2013).
243. Pernak J, Zabielska-Matejuk J, Kropacz A, Foksowicz-Flaczyk J. *Ionic liquids in wood preservation*. Holzforschung 58, 286 (2004).
244. Feder-Kubis J, Wnętrzak A, Chachaj-Brekiesz A. *Terpene-Based Ionic Liquids from Natural Renewable Sources As Selective Agents in Antifungal Therapy*. ACS Biomater. Sci. Eng. 6, 3832 (2020).
245. Zabielska-Matejuk J, Stangierska A, Kot M. *New Ammonium- and 1,2,4-Triazolium-Based Ionic Liquids for Wood Preservation*. J. Wood Chem. Technol. 35, 178 (2015).
246. Zweckmair T, et al. *On the mechanism of the unwanted acetylation of polysaccharides by 1,3-dialkylimidazolium acetate ionic liquids: part I—analysis, acetylating agent, influence of water, and mechanistic considerations*. Cellulose 22, 3583 (2015).
247. Croitoru C, et al. *Wood-plastic composites based on HDPE and ionic liquid additives*. J. Mater. Sci. 53, 4132 (2018).
248. Kakko T, King AWT, Kilpeläinen I. *Homogenous esterification of cellulose pulp in [DBNH][OAc]*. Cellulose 24, 5341 (2017).
249. Wu J, et al. *Homogeneous Acetylation of Cellulose in a New Ionic Liquid*. Biomacromolecules 5, 266 (2004).
250. Heinze T, Schwikal K, Barthel S. *Ionic Liquids as Reaction Medium in Cellulose Functionalization*. Macromol. Biosci. 5, 520 (2005).
251. 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 Chem. 18, 6099 (2016).
252. Wang YR, et al. *Functional Cellulose Materials Fabricated by Using Ionic Liquids as the Solvent*. Chin. J. Polym. Sci. 41, 483 (2023).
253. Hirose D, et al. *Effect of anion in carboxylate-based ionic liquids on catalytic activity of transesterification with vinyl esters and the solubility of cellulose*. RSC Adv. 9, 4048 (2019).
254. Guo Y, Chen JQ, Su M, Hong JG. *Bio-based Plastics with Highly Efficient Esterification of Lignocellulosic Biomass in 1-methylimidazole under Mild Conditions*. J. Wood Chem. Technol. 38, 338 (2018).
255. Aghmih K, et al. *Introduction of Ionic Liquids as Highly Efficient Plasticizers and Flame Retardants of Cellulose Triacetate Films*. J. Polym. Environ. 30, 2905 (2022).
256. Aghmih K, et al. *Rheological study of microcrystalline cellulose/pyridinium-based ionic liquids solutions*. Polym. Bull. 79, 8987 (2022).
257. Odalanowska M, Skrzypczak A, Borysiak S. *Innovative ionic liquids as functional agent for wood-polymer composites*. Cellulose 28, 10589 (2021).
258. Greene JP. *Polymer Composites*. in Automotive Plastics and Composites 191 (2021).

259. Eze AA, et al. *Aging effects on the physicochemical properties of the wood polymer-based composites*. in *Biocomposites for Industrial Applications* 61 (2024).
260. Khan A, Mishra A, Patidar R, Pappu A. *Effect of lignocellulosic corn stalk on mechanical, physical, and thermal properties of injection moulded low density polyethylene composites: An approach towards a circular economy*. *Heliyon* 10, e25287 (2024).
261. Akhyar Gani A, Ibrahim M, Ulmi F, Farhan A. *The influence of different fiber sizes on the flexural strength of natural fiber-reinforced polymer composites*. *Res. Mater.* 21, 100534 (2024).
262. Bellili N, Dairi B, Hammour N, Djidjelli H, Boukerrou A. *Physicomechanical behavior of agro waste-filled polypropylene composites materials*. *Mater. Today Proc.* 53, 42 (2022).
263. AL-Oqla FM, Hayajneh MT, Al-Shrida MM. *Thermal stability analysis and mechanical performance of Mediterranean lignocellulosic fiber reinforced polypropylene sustainable composites*. *J. Ind. Eng. Chem.* 134 (2023).
264. Musa AA, Onwualu AP. *Potential of lignocellulosic fiber reinforced polymer composites for automobile parts production: Current knowledge, research needs, and future direction*. *Heliyon* 10, e24683 (2024).
265. Zhiltsova T, Campos J, Costa A, Oliveira MSA. *Sustainable Polypropylene-Based Composites with Agro-Waste Fillers: Thermal, Morphological, Mechanical Properties and Dimensional Stability*. *Materials* 17, 696 (2024).
266. Pauksza D, Borysiak S. *The Influence of Processing and the Polymorphism of Lignocellulosic Fillers on the Structure and Properties of Composite Materials—A Review*. *Materials* 6, 2747 (2013).
267. Naghmouchi I, Espinach FX, Mutjé P, Boufi S. *Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties*. *Mater. Des.* 65, 454 (2015).
268. Sozen E, Aydemir D, Zor M. *The Effects of Lignocellulosic Fillers on Mechanical, Morphological and Thermal Properties of Wood Polymer Composites*. *Drv. ind.* 68, 195 (2017).
269. Borysiak S, Grzabka-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* 25, 4639 (2018).
270. Merijs-Meri R, et al. *Development and Characterization of Grain Husks Derived Lignocellulose Filler Containing Polypropylene Composites*. *Polym. Eng. Sci.* 59, 2467 (2019).
271. Kufel A, Kuciel S. *Hybrid Composites Based on Polypropylene with Basalt/Hazelnut Shell Fillers: The Influence of Temperature, Thermal Aging, and Water Absorption on Mechanical Properties*. *Polymers* 12, 18 (2019).
272. Tomczak D, et al. *Caffeine-treated wood as an innovative filler for advanced polymer composites*. *J. Wood Chem. Technol.* 43, 271 (2023).
273. Franciszczak P, Smoliński J. *Hybrid all-cellulose reinforcement in polypropylene matrix biocomposites for injection moulding - influence of particle geometry and volume fraction on hybrid effect*. *Compos. Struct.* 323, 117450 (2023).
274. Gadioli R, Morais JA, Waldman WR, De Paoli MA. *The role of lignin in polypropylene composites with semi-bleached cellulose fibers: Mechanical properties and its activity as antioxidant*. *Polym. Degrad. Stab.* 108, 23 (2014).
275. Ummartyotin S, Pechyen C. *Microcrystalline-cellulose and polypropylene based composite: A simple, selective and effective material for microwavable packaging*. *Carbohydr. Polym.* 142, 133 (2016).
276. Rahman A, Fehrenbach J, Ulven C, Simsek S, Hossain K. *Utilization of wheat-bran cellulosic fibers as reinforcement in bio-based polypropylene composite*. *Ind. Crops Prod.* 172, 114028 (2021).
277. Huang L, Wu Q, Wang Q, Wolcott M. *Interfacial crystals morphology modification in cellulose fiber/polypropylene composite by mechanochemical method*. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 130, 105765 (2020).
278. Kabbej M, et al. *From 3D real structure to 3D modelled structure: Modelling water vapor permeability in polypropylene/cellulose composites*. *Polymer* 269, 125672 (2023).
279. Khalili P, Skrifvars M, Dhakal HN, Jiang C. *Regenerated cellulose fabric reinforced bio-based polypropylene sandwich composites: fabrication, mechanical performance and analytical modelling*. *J. Mater. Res. Technol.* 22, 3423 (2023).
280. Yuanita E, Nugraha AF, Jumahat A, Mochtar MA, Chalid M. *Extraction of Cellulose from Arenga Pinnata "Ijuk" Fiber for Polypropylene Composite: Effect of Multistage Chemical Treatment on the Crystallinity and Thermal Behaviour of Composite*. *S. Afr. J. Chem. Eng.* 48, 112 (2024).
281. Safavi-Mirmahalleh SA, Eliseeva SN, Moghaddam AR, Roghani-Mamaqani H, Salami-Kalajahi M. *Synthesis and evaluation of cellulose/polypyrrole composites as polymer electrolytes for lithium-ion battery application*. *Int. J. Biol. Macromol.* 262, 129861 (2024).
282. Sergi C, et al. *Hybrid Cellulose–Basalt Polypropylene Composites with Enhanced Compatibility: The Role of Coupling Agent*. *Molecules* 25, 4384 (2020).

283. Ratnakumar A, Rathnayake WSM, Karunanayake L, Samarasekara AMPB, Amarasinghe DAS. *Microcrystalline Cellulose as Reinforcing Agents for Polypropylene Composites*. Trop. Agric. Res. 31, 106 (2020).
284. Spoljaric S, Genovese A, Shanks RA. *Polypropylene–microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties*. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 40, 791 (2009).
285. Odalanowska M, et al. *Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-Based Polymer Composites*. Materials 14, 464 (2021).
286. Gwon JG, Lee SY, Chun SJ, Doh GH, Kim JH. *Effects of chemical treatments of hybrid fillers on the physical and thermal properties of wood plastic composites*. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 41, 1491 (2010).
287. Ryu YS, Lee JH, Kim SH. *Efficacy of alkyl ketene dimer modified microcrystalline cellulose in polypropylene matrix*. Polymer 196, 122463 (2020).
288. Odalanowska M, Borysiak S. *Influence of wood thermal modification on the supermolecular structure of polypropylene composites*. Polym. Compos. 42, 2087 (2021).
289. Gorade VG, Chaudhary BU, Kale RD. *Moisture management of polypropylene non-woven fabric using microcrystalline cellulose through surface modification*. Appl. Surf. Sci. Adv. 6, 100151 (2021).
290. Lazim NH, Samat N. *Effects of Irradiated Recycled Polypropylene Compatibilizer on the Mechanical Properties of Microcrystalline Cellulose Reinforced Recycled Polypropylene Composites*. Procedia Eng. 184, 538 (2017).
291. Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, Militz H, Mai C. *Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 41, 806 (2010).
292. Farsi M. *Wood-plastic composites: influence of wood flour chemical modification on the mechanical performance*. J. Reinf. Plast. Compos. 29, 3587 (2010).
293. Borysiak S. *Fundamental studies on lignocellulose/polypropylene composites: Effects of wood treatment on the transcrystalline morphology and mechanical properties*. J. Appl. Polym. Sci. 127, 1309 (2013).
294. Sobczak L, Brüggemann O, Putz RF. *Polyolefin composites with natural fibers and wood-modification of the fiber/filler–matrix interaction*. J. Appl. Polym. Sci. 127, 1 (2013).
295. Luz SM, Del Tio J, Rocha GJM, Gonçalves AR, Del’Arco AP. *Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties*. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 39, 1362 (2008).
296. Huang T, Kwan I, Li KD, Ek M. *Effect of cellulose oxalate as cellulosic reinforcement in ternary composites of polypropylene/maleated polypropylene/cellulose*. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 134, 105894 (2020).
297. Peng Y, Liu R, Cao J, Chen Y. *Effects of UV weathering on surface properties of polypropylene composites reinforced with wood flour, lignin, and cellulose*. Appl. Surf. Sci. 317, 385 (2014).
298. Adebayo GO. *Mechanical and water kinetic parameters of water-absorbed hard wood dust/high-density polyethylene composites*. Polym. Bull. 79, 193 (2022).
299. Kaseem M, Hamad K, Deri F, Ko YG. *Material properties of polyethylene/wood composites: A review of recent works*. Polym. Sci. - A 57, 689 (2015).
300. Karakuş K, Aydemir D, Gunduz G, Mengeloğlu F. *Heat-Treated Wood Reinforced High Density Polyethylene Composites*. Drv. ind. 72, 219 (2021).
301. Kaboorani A, Englund KR. *Water sorption and mechanical performance of preheated wood/ thermoplastic composites*. J. Compos. Mater. 45, 1423 (2011).
302. Xu J, et al. *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 11, 1145 (2019).
303. 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 10, 365 (2017).
304. Izzati Zulkifli N, Samat N, Anuar H, Zainuddin N. *Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene/microcrystalline cellulose composites*. Mater. Des. 69, 114 (2015).
305. Huang L, Wu Q, Wang Q, Ou R, Wolcott M. *Solvent-free pulverization and surface fatty acylation of pulp fiber for property-enhanced cellulose/polypropylene composites*. J. Clean Prod. 244, 118811 (2020).
306. Coelho CC de S, et al. *Cellulose nanocrystals from grape pomace and their use for the development of starch-based nanocomposite films*. Int. J. Biol. Macromol. 159, 1048 (2020).
307. Jung BN, et al. *The fabrication of affinity improved nanocomposites with plasma treated polypropylene (PP) and alkaline cellulose nanofiber (CNF) suspension*. Polym. Test. 85, 106352 (2020).
308. Krishna S, Patel CM. *Computational and experimental study of mechanical properties of Nylon 6 nanocomposites reinforced with nanomilled cellulose*. Mech. Mater. 143, 103318 (2020).

309. Onbattuvelli VP, *et al.* *Structure and thermal stability of cellulose nanocrystal/polysulfone nanocomposites.* Mater. Today Commun. 22, 100797 (2020).
310. Medina L, Carosio F, Berglund LA. *Recyclable nanocomposite foams of Poly(vinyl alcohol), clay and cellulose nanofibrils – Mechanical properties and flame retardancy.* Compos. Sci. Technol. 182, 107762 (2019).
311. Zhang Q, Zhang L, Wu W, Xiao H. *Methods and applications of nanocellulose loaded with inorganic nanomaterials: A review.* Carbohydr. Polym. 229, 115454 (2020).
312. Prihatiningtyas I, *et al.* *Effect of solvent on the morphology and performance of cellulose triacetate membrane/cellulose nanocrystal nanocomposite pervaporation desalination membranes.* Chem. Eng. J. 388, 124216 (2020).
313. Lourenço AF, Gamelas JAF, Sarmiento P, Ferreira PJT. *Enzymatic nanocellulose in papermaking – The key role as filler flocculant and strengthening agent.* Carbohydr. Polym. 224, 115200 (2019).
314. Ljungberg N, *et al.* *New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene: Effect of Surface and Dispersion Characteristics.* Biomacromolecules 6, 2732 (2005).
315. Wang B, Sain M. *Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers.* Compos. Sci. Technol. 67, 2521 (2007).
316. Bahar E, *et al.* *Thermal and mechanical properties of polypropylene nanocomposite materials reinforced with cellulose nano whiskers.* J. Appl. Polym. Sci. 125, 2882 (2012).
317. Ljungberg N, Cavaillé JY, Heux L. *Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers.* Polymer 47, 6285 (2006).
318. Hwang S, Han Y, Gardner DJ. *Morphological characteristics of spray dried cellulose nanofibers produced using various wood pulp feedstocks and their effects on polypropylene composite properties.* Compos. B Eng. 268, 111093 (2024).
319. Wang L, *et al.* *Effect of surface modification on the dispersion, rheological behavior, crystallization kinetics, and foaming ability of polypropylene/cellulose nanofiber nanocomposites.* Compos. Sci. Technol. 168, 412 (2018).
320. Harada K, Chu P, Xu K, Fujimori A. *Polypropylene-based nanocomposite with improved mechanical properties: Effect of cellulose nanofiber and polyrotaxane with partial miscibility.* Polym. Compos. 44, 2977 (2023).
321. Iwamoto S, Yamamoto S, Lee SH, Endo T. *Solid-state shear pulverization as effective treatment for dispersing lignocellulose nanofibers in polypropylene composites.* Cellulose 21, 1573 (2014).
322. Yakkan E, Uysalman T, Atagür M, Sever K, Özgür Seydibeyoğlu M. *Nanocellulose-Polypropylene Nanocomposites Enhanced With Coupling Agent.* BAROFD 20, 491(2018).
323. Yang HS, Gardner DJ. *Morphological characteristics of cellulose nanofibril-filled polypropylene composites.* Wood Fiber Sci. 43, 215 (2011).
324. Peng Y, Gallegos SA, Gardner DJ, Han Y, Cai Z. *Maleic anhydride polypropylene modified cellulose nanofibril polypropylene nanocomposites with enhanced impact strength.* Polym. Compos. 37, 782 (2016).
325. Hassan ML, Mathew AP, Hassan EA, Fadel SM, Oksman K. *Improving cellulose/polypropylene nanocomposites properties with chemical modified bagasse nanofibers and maleated polypropylene.* J. Reinf. Plast. Compos. 33, 26 (2014).
326. Gaduan AN, Solhi L, Kontturi E, Lee KY. *From micro to nano: polypropylene composites reinforced with TEMPO-oxidised cellulose of different fibre widths.* Cellulose 28, 2947 (2021).
327. Liang D, *et al.* *Nanocellulose reinforced lightweight composites produced from cotton waste via integrated nanofibrillation and compounding.* Sci. Rep. 13, 2144 (2023).
328. Yang HS, Gardner DJ, Nader JW. *Characteristic impact resistance model analysis of cellulose nanofibril-filled polypropylene composites.* Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 42, 2028 (2011).
329. Ghaemi F, Tahir PM, Abdullah LC, Kargarzadeh H. *Comparative study of cellulose nanofiber and carbon nanofiber effects as reinforcement fillers on mechanical properties of polypropylene composites.* in AIP Conference Proceedings vol. 1901 (2017).
330. Zhang Y, *et al.* *Re-treated nanocellulose whiskers alongside a polyolefin elastomer to toughen and improve polypropylene composites.* J. Appl. Polym. Sci. 135 (2018).
331. Kahavita KDHN, Samarasekara AMPB, Amarasinghe DAS, Karunanayake L. *Influence of Surface Modification of Cellulose Nanofibers (CNF) as the Reinforcement of Polypropylene Based Composite.* in 2019 Moratuwa Engineering Research Conference (MERCon) (2019).
332. Norrrahim MNF, *et al.* *Performance Evaluation of Cellulose Nanofiber with Residual Hemicellulose as a Nanofiller in Polypropylene-Based Nanocomposite.* Polymers 13, 1064 (2021).
333. Cheng F, *et al.* *Properties of Cellulose/Polypropylene Nanocomposites Modified by KH550 Silane Coupling Agent.* J. Phys. Conf. Ser. 2553, 012002 (2023).

334. Al-Haik MY, Aldajah S, Siddique W, Kabir MM, Haik Y. *Mechanical and thermal characterization of polypropylene-reinforced nanocrystalline cellulose nanocomposites*. J. Thermoplast. Compos. Mater. 35, 680 (2022).
335. Yousefian H, Rodrigue D. *Nano-crystalline cellulose, chemical blowing agent, and mold temperature effect on morphological, physical/mechanical properties of polypropylene*. J. Appl. Polym. Sci. 132 (2015).
336. Sojoudiasli H, Heuzey M, Carreau PJ. *Mechanical and morphological properties of cellulose nanocrystal-polypropylene composites*. Polym. Compos. 39, 3605 (2018).
337. Khoshkava V, Kamal MR. *Effect of Cellulose Nanocrystals (CNC) Particle Morphology on Dispersion and Rheological and Mechanical Properties of Polypropylene/CNC Nanocomposites*. ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 8146 (2014).
338. Bagheriasl D, Carreau PJ, Dubois C, Riedl B. *Effect of cellulose nanocrystals (CNCs) on crystallinity, mechanical and rheological properties of polypropylene/CNCs nanocomposites*. AIP Conf. Proc. 1664, 070010 (2015).
339. Song D, et al. *Synergistic reinforcement mechanism of basalt fiber/cellulose nanocrystals/polypropylene composites*. Nanotechnol. Rev. 11, 3020 (2022).
340. Wang X, et al. *Material properties of spray-dried cellulose nanocrystal reinforced homopolymer polypropylene composites*. Polym. Compos. 46, 1177 (2023).
341. Agarwal J, Mohanty S, Nayak SK. *Valorization of pineapple peel waste and sisal fiber: Study of cellulose nanocrystals on polypropylene nanocomposites*. J. Appl. Polym. Sci. 137 (2020).
342. Gwon JG, et al. *Physicochemical and Mechanical Properties of Polypropylene-cellulose Nanocrystal Nanocomposites: Effects of Manufacturing Process and Chemical Grafting*. Bioresources 13 (2018).
343. Nagalakshmaiah M, El Kissi N, Dufresne A. *Ionic Compatibilization of Cellulose Nanocrystals with Quaternary Ammonium Salt and Their Melt Extrusion with Polypropylene*. ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 8755 (2016).
344. Qiu W, Zhang F, Endo T, Hirotsu T. *Preparation and characteristics of composites of high-crystalline cellulose with polypropylene: Effects of maleated polypropylene and cellulose content*. J. Appl. Polym. Sci. 87, 337 (2003).
345. Sabaruddin FA, et al. *The Effects of Unbleached and Bleached Nanocellulose on the Thermal and Flammability of Polypropylene-Reinforced Kenaf Core Hybrid Polymer Bionanocomposites*. Polymers 13, 116 (2020).
346. Agarwal UP, Sabo R, Reiner RS, Clemons CM, Rudie AW. *Spatially Resolved Characterization of Cellulose Nanocrystal–Polypropylene Composite by Confocal Raman Microscopy*. Appl. Spectrosc. 66, 750 (2012).
347. Lee SH, Teramoto Y, Endo T. *Cellulose nanofiber-reinforced polycaprolactone/polypropylene hybrid nanocomposite*. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 42, 151 (2011).
348. Mahendra I, et al. *The effect of nanocrystalline cellulose and TEMPO-oxidized nanocellulose on the compatibility of polypropylene/cyclic natural rubber blends*. J. Thermoplast. Compos. Mater. 35, 2146 (2022).
349. Hassanabadi HM, Alemdar A, Rodrigue D. *Polypropylene reinforced with nanocrystalline cellulose: Coupling agent optimization*. J. Appl. Polym. Sci. 132 (2015).
350. Jayaweera CD, Karunaratne DWTS, Bandara STS, Walpalage S. *Investigation of the effectiveness of nanocellulose extracted from Sri Lankan Kapok, as a filler in Polypropylene polymer matrix*. in Moratuwa Engineering Research Conference MERCon (2017).
351. Luo C, et al. *Effects of cellulose nanocrystal-based hybrid modification on flax/polypropylene composites*. Cellulose 31, 4989 (2024).
352. Samarasekera AMPB, Kumara SPDA, Madhusanka AJS, Amarasinghe DAS, Karunanayake L. *Study of Thermal and Mechanical Properties of Microcrystalline Cellulose and Nanocrystalline Cellulose Based Thermoplastic Material*. in Moratuwa Engineering Research Conference MERCon (2018).
353. Du L, et al. *Transparent oxygen barrier nanocellulose composite films with a sandwich structure*. Carbohydr. Polym. 268, 118206 (2021).
354. Ramazanov MA, Hajiyeva FV, Maharramov AM. *Structure and properties of PP/TiO₂ based polymer nanocomposites*. Integr Ferroelectr. 192, 103 (2018).
355. Soares IL, et al. *Evaluation of the Influence of Modified TiO₂ Particles on Polypropylene Composites*. J. Nanosci. Nanotechnol. 15, 5723 (2015).
356. Bendaoued A, Messaoud M, Harzallah O, Bistac S, Salhi R. *Nano-TiO₂ effect on thermal, rheological and structural properties of thermoplastic polypropylene nanocomposites*. JMR&T 17, 2313 (2022).
357. Li Z, Cao W, Sheng G, Jiang X, Danikas MG. *Experimental study on space charge and electrical strength of MgO nano-particles/polypropylene composite*. IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 23, 1812 (2016).
358. Hu S, et al. *Surface-modification effect of MgO nanoparticles on the electrical properties of polypropylene nanocomposite*. High Voltage 5, 249 (2020).

359. Cao W, Li Z, Sheng G, Jiang X. *Insulating property of polypropylene nanocomposites filled with nano-MgO of different concentration.* IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 24, 1430 (2017).
360. Delgado K, Quijada R, Palma R, Palza H. *Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent.* Lett. Appl. Microbiol. 53, 50 (2011).
361. Ramazanov MA, Hajiyeva FV. *Copper and copper oxide nanoparticles in polypropylene matrix: synthesis, characterization, and dielectric properties.* Compos. Interfaces 27, 1047 (2020).
362. Kara S, Ureyen ME, Erdogan UH. *Structural and Antibacterial Properties of PP/CuO Composite Filaments Having Different Cross Sectional Shapes.* Int. Polym. Process. 31, 398 (2016).
363. Perera KY, Jaiswal S, Jaiswal AK. *A review on nanomaterials and nanohybrids based bio-nanocomposites for food packaging.* Food Chem. 376, 131912 (2022).
364. Bustos-Torres KA, et al. *Influence of the morphology of ZnO nanomaterials on photooxidation of polypropylene/ZnO composites.* Mater. Sci. Semicond. Process 68, 217 (2017).
365. Lin OH, Akil HM, Mahmud S. *Effect of Particle Morphology on the Properties of Polypropylene/Nanometric Zinc Oxide (PP/Nanozno) Composites.* Adv. Compos. Lett. 18, 77 (2009).
366. Garg R, Garg R. *Effect of zinc oxide nanoparticles on mechanical properties of silica fume-based cement composites.* Mater. Today Proc. 43, 778 (2021).
367. Sharma A, Thakur M, Bhattacharya M, Mandal T, Goswami S. *Commercial application of cellulose nanocomposites – A review.* Biotechnol. Rep. 21, e00316 (2019).
368. Oun AA, Shankar S, Rhim JW. *Multifunctional nanocellulose/metal and metal oxide nanoparticle hybrid nanomaterials.* Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 60, 435 (2020).
369. Azizan A, et al. *Cellulosic fiber nanocomposite application review with zinc oxide antimicrobial agent nanoparticle: an opt for COVID-19 purpose.* Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 30, 16779 (2022).
370. Guan Y, et al. *Green one-step synthesis of ZnO/cellulose nanocrystal hybrids with modulated morphologies and superfast absorption of cationic dyes.* Int. J. Biol. Macromol. 132, 51 (2019).
371. Mirtalebi SS, Almasi H, Alizadeh Khaledabad M. *Physical, morphological, antimicrobial and release properties of novel MgO-bacterial cellulose nanohybrids prepared by in-situ and ex-situ methods.* Int. J. Biol. Macromol. 128, 848 (2019).
372. Alizadeh Sani M, Ehsani A, Hashemi M. *Whey protein isolate/cellulose nanofibre/TiO₂ nanoparticle/rosemary essential oil nanocomposite film: Its effect on microbial and sensory quality of lamb meat and growth of common foodborne pathogenic bacteria during refrigeration.* Int. J. Food Microbiol. 251, 8 (2017).
373. Xiao H, Zhang W, Wei Y, Chen L. *Carbon/ZnO nanorods composites templated by TEMPO-oxidized cellulose and photocatalytic activity for dye degradation.* Cellulose 25, 1809 (2018).
374. Fathi Achachlouei B, Zahedi Y. *Fabrication and characterization of CMC-based nanocomposites reinforced with sodium montmorillonite and TiO₂ nanomaterials.* Carbohydr. Polym. 199, 415 (2018).
375. Nelson K, Deng Y. *Enhanced Light Scattering from Hollow Polycrystalline TiO₂ Particles in a Cellulose Matrix.* Langmuir 24, 975 (2008).
376. Uddin MJ, et al. *Photoactive TiO₂ films on cellulose fibres: synthesis and characterization.* J. Photochem. Photobiol. A Chem. 189, 286 (2007).
377. Perera KY, Pradhan D, Rafferty A, Jaiswal AK, Jaiswal S. *A comprehensive review on metal oxide-nanocellulose composites in sustainable active and intelligent food packaging.* Food Chem. Adv. 3, 100436 (2023).
378. Lokanathan AR, Uddin KMA, Rojas OJ, Laine J. *Cellulose Nanocrystal-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles: Role of Sulfate Groups in Nucleation Phenomena.* Biomacromolecules 15, 373 (2014).
379. Yu Z, et al. *Preparation of cellulose nanofibril/titanium dioxide nanoparticle nanocomposites as fillers for PVA-based packaging and investigation into their intestinal toxicity.* Int. J. Biol. Macromol. 156, 1174 (2020).
380. Zeng J, Liu S, Cai J, Zhang L. *TiO₂ Immobilized in Cellulose Matrix for Photocatalytic Degradation of Phenol under Weak UV Light Irradiation.* J. Phys. Chem. C. 114, 7806 (2010).
381. Martakov IS, et al. *Interaction of cellulose nanocrystals with titanium dioxide and peculiarities of hybrid structures formation.* J. Solgel Sci. Technol. 88, 13 (2018).
382. Wang Q, Wang Y, Chen L, Cai J, Zhang L. *Facile construction of cellulose nanocomposite aerogel containing TiO₂ nanoparticles with high content and small size and their applications.* Cellulose 24, 2229 (2017).
383. Miyazaki T, Ishikawa K, Shirosaki Y, Ohtsuki C. *Organic-Inorganic Composites Designed for Biomedical Applications.* Biol. Pharm. Bull. 36, 1670 (2013).
384. Pang Z, et al. *A room temperature ammonia gas sensor based on cellulose/TiO₂/PANI composite nanofibers.* Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 494, 248 (2016).

385. Abdalkarim SYH, *et al.* *Sheet-like Cellulose Nanocrystal-ZnO Nanohybrids as Multifunctional Reinforcing Agents in Biopolyester Composite Nanofibers with Ultrahigh UV-Shielding and Antibacterial Performances.* ACS Appl. Bio. Mater. 1, 714 (2018).
386. Postnova I, *et al.* *Titania synthesized through regulated mineralization of cellulose and its photocatalytic activity.* RSC Adv. 5, 8544 (2015).

9. WYKAZ

9.1 SPIS RYSUNKÓW

RYSUNEK 1. PRZEGLĄD MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH STOSOWANYCH DO PRODUKTÓW SPOŻYWCZYCH ²	15
RYSUNEK 2. BUDOWA FOLII WIELOWARSTWOWEJ	18
RYSUNEK 3. STRUKTURA MOLEKULARNA CELULOZY ⁵³	20
RYSUNEK 4. SCHEMAT BUDOWY CELULOZY ⁵³	21
RYSUNEK 5. ODMIANY POLIMORFICZNE CELULOZY ⁵⁹	21
RYSUNEK 6. SKŁAD CHEMICZNY BIOMASY ROŚLINNEJ ⁶⁴	22
RYSUNEK 7. ZDJĘCIA MIKROSKOPOWE NANOCELULOZ ^{72,84,85}	25
RYSUNEK 8. SEPARACJA NANOFIBRYLI CELULOZY (CNF) Z WYKORZYSTANIEM METOD MECHANICZNYCH ²⁷	27
RYSUNEK 9. SCHEMATYCZNY MODEL IZOLACJI NANOCELULOZY CNC	28
RYSUNEK 10. MECHANIZM HYDROLIZY CELULOZY W OBECNOŚCI OCTANU 1-ETYLO-3-METYLOIMIDAZOLIOWYM ¹⁴³	30
RYSUNEK 11. ENZYMY I BIOKATALIZATORY BIORĄCE UDZIAŁ W HYDROLIZIE ENZYMATYCZNEJ ¹⁷²⁻¹⁷⁵	32
RYSUNEK 12. STRUKTURA ENDOGLUKANAZY (EG) Z GRZYBA MIKROSKOPOWEGO RODZAJU TRICHODERMA ¹⁵²	33
RYSUNEK 13. SPOSÓB DZIAŁANIA CELULAZ T. REESEI PODCZAS HYDROLIZY CELULOZY Z SYNERGISTYCZNĄ KORELACJĄ CELULAZ ¹⁵²	34
RYSUNEK 14. WYBRANE METODY CHEMICZNEJ FUNKCJONALIZACJI CELULOZY ²³⁷	39
RYSUNEK 15. PROBLEMY OMAWIANE W DONIESIENIACH LITERATUROWYCH PODCZAS OTRZYMYWANIA KOMPOZYTÓW POLIPROPYLENOWYCH Z CELULOZOWYM NAPEŁNIACZEM NANOMETRYCZNYM	51
RYSUNEK 16. SCHEMAT GRAFICZNY PRZEPROWADZONYCH PRAC DLA PIERWSZEGO NURTU BADAWCZEGO	58
RYSUNEK 17. SCHEMAT GRAFICZNY PRZEPROWADZONYCH PRAC DLA DRUGIEGO NURTU BADAWCZEGO	58
RYSUNEK 18. SCHEMAT GRAFICZNY PRZEPROWADZONYCH PRAC DLA TRZECIEGO NURTU BADAWCZEGO	59
RYSUNEK 19. OPIS MATERIAŁÓW STOSOWANYCH W PRACY	62
RYSUNEK 20. KRZYWE RENTGENOGRAFICZNE CELULOZ NATYWNYCH (I – CELULOZA MIKROMETRYCZNA AVICEL PH-101, II – CELULOZA MIKROMETRYCZNA SIGMACELL TYP 20, III – CELULOZA MIKROMETRYCZNA SIGMACELL TYP 101, IV – CELULOZA NANOMETRYCZNA ARBOCEL UFC100)	62
RYSUNEK 21. PRZEBIEG HYDROLIZY ENZYMATYCZNEJ REALIZOWANEJ W ROZPRAWIE DOKTORSKIEJ	64
RYSUNEK 22. STĘŻENIE GLUKOZY W ROZTWORACH POREAKCYJNYCH	65
RYSUNEK 23. ROZKŁAD WIELKOŚCI CZĄSTEK NANOCELULOZ OTRZYMANYCH W WYNIKU KONTROLOWANEJ BIOKONWERSJI CELULOZY Z WYKORZYSTANIEM CELULAZY TRICHODERMA REESEI	68
RYSUNEK 24. KSZTAŁT MIKROMETRYCZNEJ CELULOZY AVICEL PH-101 PRZED OBRÓBKĄ ENZYMATYCZNĄ (A) ORAZ NANOCELULOZY OTRZYMANEJ PODCZAS PROCESU ENZYMATYCZNEGO Z WYKORZYSTANIEM ENZYMU TRICHODERMA (B)	69
RYSUNEK 25. SCHEMAT GRAFICZNY PRZEBIEGU FUNKCJONALIZACJI NANOCELULOZY Z UŻYCIEM CIECZY JONOWYCH TYPU GEMINI	71
RYSUNEK 26. ROZKŁAD WIELKOŚCI CZĄSTEK NANOCELULOZ PRZED I PO PROCESIE FUNKCJONALIZACJI	72
RYSUNEK 27. MECHANIZM DZIAŁANIA DIMERYCZNYCH IMIDAZOLIOWYCH CIECZY JONOWYCH	73
RYSUNEK 28. KRZYWE DYFRAKTOMETRYCZNE MATRYCY POLIPROPYLENOWEJ ORAZ UKŁADÓW KOMPOZYTOWYCH	75
RYSUNEK 29. WYBRANE ZDJĘCIA MIKROSKOPOWE OBRAZUJĄCE PRZEBIEG PROCESU KRYSTALIZACJI W 136°C DLA PP+II (A), PP+II-Tr (B) I PP+II-As (C)	78
RYSUNEK 30. KRZYWE DYFRAKTOMETRYCZNE OSNOWY POLIPROPYLENOWEJ (PP) ORAZ UKŁADÓW KOMPOZYTOWYCH Z NAPEŁNIACZEM PRZED (PP+II-Tr) I PO PROCESIE FUNKCJONALIZACJI (PP+II-Tr-IL1 ORAZ PP+II-Tr-IL2)	81
RYSUNEK 31. ZDJĘCIA MIKROSKOPOWE PLM OBRAZUJĄCE PROCES KRYSTALIZACJI W 136°C MATRYCY POLIPROPYLENOWEJ W OBECNOŚCI II-Tr (A) ORAZ II-Tr-IL1 (B) I II-Tr-IL2 (C)	83
RYSUNEK 32. ZDJĘCIA MIKROSKOPOWE PLM OBRAZUJĄCE PROCES KRYSTALIZACJI W 136°C MATRYCY POLIPROPYLENOWEJ W OBECNOŚCI A (A), A-I-Tr 1:2 (B), A-I-Tr 1:1 (C), A-I-Tr 2:1 (D) ORAZ B (E), B-I-Tr 1:2 (F), B-I-Tr 1:1 (G), B-I-Tr 2:1 (H)	87

RYSUNEK 33. OBRAZY SEM I MAPOWANIE ZAWARTOŚCI WĘGLA DLA NANOCELULOZY METODĄ EDS (I–Tr) (A), NAPEŁNIACZ HYBRYDOWY TiO ₂ -NANOCELULOZA (TiO ₂ /I–Tr) (B, D) ORAZ NAPEŁNIACZE HYBRYDOWE TRÓJSKŁADNIKOWE (TiO ₂ -ZnO/I–Tr) (C, E)	90
RYSUNEK 34. OBRAZY DYFRAKCYJNE NIEAPEŁNIONEJ MATRYCY POLIPROPYLENOWEJ ORAZ KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH	92
RYSUNEK 35. SCHEMAT SYNTEZY SOLI CYNKOWO-AMONOWEJ	94
RYSUNEK 36. ZDJĘCIA SEM NANOCELULOZY (A) ORAZ ZESPOLONEJ SOLI CYNKOWO-AMONOWEJ (B)	94
RYSUNEK 37. KRZYWE DYFRAKTOMETRYCZNE NIEAPEŁNIONEJ MATRYCY POLIPROPYLENOWEJ ORAZ KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH	96
RYSUNEK 38. ZDJĘCIA SEM MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH PP+1%II–Tr+3%S (A), PP+1%II–Tr+5%S (B) ORAZ PP+1%II–Tr+7%S (C)	96

9.2 SPIS TABEL

TABELA 1. PUBLIKACJE NAUKOWE WCHODZĄCE W SKŁAD MONOTEMATYCZNEGO CYKLU ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.	8
TABELA 2. CHARAKTERYSTYKA NANOCELULOZ ^{55,71,72,77,86–101}	26
TABELA 3. PRZEGLĄD LITERATUROWY DOTYCZĄCY OTRZYMYWANIA NANOCELULOZY KRystalicznej (CNC) ORAZ NANOCELULOZY FIBRYLARNEJ (CNF) Z WYKORZYSTANIEM METODY HYDROLIZY ENZYMATYCZNEJ	35
TABELA 4. PRZEGLĄD LITERATUROWY DOTYCZĄCY KOMPOZYTÓW POLIPROPYLENOWYCH Z NANOCELULOZĄ	44
TABELA 5. OPIS WRAZ Z OZNACZENIAMI UKŁADÓW STOSOWANYCH W PRACY	64
TABELA 6. PARAMETRY DISPERSYJNE ORAZ STOPIEŃ KRystaliczności OTRZYMANYCH NANOCELULOZ	67
TABELA 7. SPIS STOSOWANYCH CIECZY JONOWYCH W DYSERTACJI DOKTORSKIEJ	71
TABELA 8. WYBRANE WYNIKI PARAMETRÓW NUKLEACYJNYCH ORAZ WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH MATRYCY POLIPROPYLENOWEJ I KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH	77
TABELA 9. WYBRANE WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI DISPERSYJNYCH NAPEŁNIACZY I CECH STRUKTURALNYCH, PARAMETRÓW FIZYKOCHEMICZNYCH I UŻYTKOWYCH MATRYCY POLIPROPYLENOWEJ ORAZ NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH	80
TABELA 10. WYBRANE WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI DISPERSYJNYCH, PARAMETRÓW FIZYKOCHEMICZNYCH I UŻYTKOWYCH MATRYCY POLIPROPYLENOWEJ ORAZ NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH ZAWIERAJĄCYCH NANOCELULOZĘ PODDANOM REAKCJOM FUNKCJONALIZACJI	82
TABELA 11. WYBRANE WYNIKI BADAŃ TERMICZNYCH ORAZ WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH MATRYCY POLIPROPYLENOWEJ ORAZ NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH Z NAPEŁNIACZAMI HYBRYDOWYMI	86
TABELA 12. WŁAŚCIWOŚCI BARIEROWE WOBEC TLENU (O ₂) I PARY WODNEJ (H ₂ O) ORAZ PARAMETRY MECHANICZNE FOLII KOMPOZYTOWYCH	91
TABELA 13. OCENA AKTYWNOŚCI PRZECIWDROBNOUSTROJOWEJ WOBEC BADANYCH MIKROORGANIZMÓW	95
TABELA 14. WYBRANE WYNIKI BADAŃ MECHANICZNYCH ORAZ TERMICZNYCH MATRYCY POLIMEROWEJ ORAZ UKŁADÓW KOMPOZYTOWYCH	95

10. AKTYWNOŚĆ NAUKOWA

10.1 PUBLIKACJE NAUKOWE

1. **Zielińska Daria**, Szentner Kinga, Waśkiewicz Agnieszka, Borysiak Sławomir. *Production of nanocellulose by enzymatic treatment for application in polymer composites*, Materials, 2021, 14(9), 2124-1 – 2124-26. DOI: 10.3390/ma14092124.

IF (2021): 3,748 | P_{MEIN}: 140

2. **Zielińska Daria**, Rydzkowski Tomasz, Thakur Vijay Kumar, Borysiak Sławomir. *Enzymatic engineering of nanometric cellulose for sustainable polypropylene nanocomposites*, Industrial Crops and Products, 2021, 161, 113188-1 – 113188-11. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.113188.

IF (2021): 6,449 | P_{MEIN}: 200

3. Odalanowska Majka, Woźniak Magdalena, Ratajczak Izabela, **Zielińska Daria**, Cofta Grzegorz, Borysiak Sławomir. *Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-based Polymer Composites*, Materials, 2021, 14, 464-1 – 464-18. DOI: 10.3390/ma14020464.

IF (2021): 3,748 | P_{MEIN}: 140

4. **Zielińska Daria**, Skrzypczak[†] Andrzej, Peplińska Barbara, Borysiak Sławomir. *Nanocellulose-based polymer composites functionalized with new gemini ionic liquids*, International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(24), 15807-1 – 15807-21. DOI: 10.3390/ijms232415807.

IF (2022): 5,600 | P_{MEIN}: 140

5. **Zielińska Daria**, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, Bula Karol, Jesionowski Teofil, Borysiak Sławomir. *TiO₂/nanocellulose hybrids as functional additives for advanced polypropylene nanocomposites*, Industrial Crops and Products, 2022, 176, 114314-1 – 114314-17. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114314.

IF (2022): 5,900 | P_{MEIN}: 200

6. **Zielińska Daria**, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, Bula Karol, Peplińska Barbara, Jesionowski Teofil, Borysiak Sławomir. *Advanced nanocellulose hybrid fillers for sustainable polypropylene biomaterials with enhanced oxygen barrier properties*, Applied Materials Today, 2023, 34, 101897-1 – 101897-16. DOI: 10.1016/j.apmt.2023.101897.

IF (2023): 8,300 | P_{MEIN}: 140

7. **Zielińska Daria**, Wyrwas Bogdan, Ławniczak Łukasz, Borysiak Sławomir. *Nanocellulose-polypropylene composites with novel antimicrobial complex salt*, Polymer Composites, 2025, 46(3), 2447 – 2465. DOI: 10.1002/pc.29116.

IF (2024): 4,800 | P_{MEIN}: 70

10.2 ROZDZIAŁY W MONOGRAFIACH NAUKOWYCH

1. **Zielińska Daria**, Waśkiewicz Agnieszka, Szentner Kinga, Borysiak Sławomir. *Enzymatyczna hydroliza celulozy w obecności jonów metali*, BioOrg 2019 – III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów: materiały konferencyjne, ISBN 978-83-955437-0-8, Politechnika Poznańska, Poznań 2019, 494-495.

PMEIN: 20

2. **Zielińska Daria**, Szentner Kinga, Waśkiewicz Agnieszka, Borysiak Sławomir. *Wpływ enzymatycznej hydrolizy celulozy na aktywność nukleacyjną kompozytów polimerowych*, BioOrg 2019 – III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów: materiały konferencyjne, ISBN 978-83-955437-0-8, Politechnika Poznańska, Poznań 2019, 404-406.

PMEIN: 20

3. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Characteristics of phase transitions in polymer composite systems*, Młodzi Naukowcy 2.0. T. 2, ISBN 978-83-966582-4-1, Wydawnictwo Fundacji Centrum Badań Socjologicznych, Szczecin 2022, 112-122.

PMEIN: 5

4. **Zielińska Daria**, Skrzypczak[†] Andrzej, Borysiak Sławomir. *Nanokompozyty polimerowe z nanonapełniaczami sfunkcjonalizowanymi innowacyjnymi cieczami jonowymi*, BioOrg 2022 – IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów: materiały konferencyjne, ISBN 978-83-955437-2-2, Politechnika Poznańska, Poznań 2022, 574-575.

PMEIN: 20

5. **Zielińska Daria**, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, Borysiak Sławomir. *Nowatorskie biomateriały polimerowe z dodatkiem napełniaczy hybrydowych*, BioOrg 2022 – IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów: materiały konferencyjne, ISBN 978-83-955437-2-2, Politechnika Poznańska, Poznań 2022, 405-406.

PMEIN: 20

6. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Kompozyty polimerowe z napełniaczami odnawialnymi*, Modyfikacja polimerów: stan i perspektywy w roku 2023, ISBN 978-83-86520-26-8, Wydawnictwo Tempo, Wrocław 2023, 269-277.

PMEIN: 5

10.3 UDZIAŁ W KONFERENCJACH MIĘDZYNARODOWYCH

WYSTĄPIENIA USTNE

1. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Charakterystyka polimerowych układów kompozytowych z napełniaczami pochodzenia naturalnego poddanyymi modyfikacjom enzymatycznym*, II Międzynarodowa Multidyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uniwersytetu Szczecińskiego. Szczecin, Polska 22-24 czerwca 2022.

WYSTĄPIENIA POSTEROWE

1. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Cellulose as an ideal plastic filler and source of simple sugars*, 10th European Young Engineers Conference. Warszawa, Polska. 4-6 kwietnia 2022.
2. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Nucleation activity of nanocellulose in polypropylene composites*, 10th European Young Engineers Conference. Warszawa, Polska. 4-6 kwietnia 2022.
3. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Characterization of polymer nanocomposites with hybrid fillers*, II Kongres Młodej Nauki. Gdańsk, Polska. 7-10 lipca 2022.
4. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Gemini ionic liquids as new modifiers for renewable fillers*, 11th European Young Engineers Conference. Warszawa, Polska. 17-19 kwietnia 2023.
5. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Polymer nanocomposites based in polysaccharide/inorganic systems*, 11th European Young Engineers Conference. Warszawa, Polska. 17-19 kwietnia 2023.

10.4 UDZIAŁ W KONFERENCJACH KRAJOWYCH

WYSTĄPIENIA USTNE

1. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Właściwości fizykochemiczne kompozytów polimerowych z nanonapełniaczami poddanyymi modyfikacji enzymatycznej*, I Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne. Online, Polska 26-27 września 2020.
2. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Modyfikacja enzymatyczna celulozy do zastosowań w kompozytach polimerowych*, II Ogólnopolska Konferencja Naukowa Biopolimery – źródło nowych materiałów. Online, Polska 10 grudnia 2020.
3. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Enzymy celulolityczne jako innowacyjne modyfikatory celulozy*, V Konferencja Naukowa ENZYMOŚ Enzymy w nauce i przemyśle. Online, Polska 5 lutego 2021.
4. Odalanowska Majka, **Zielińska Daria**, Grząbka-Zasadzińska Aleksandra. *Struktura nadcząsteczkowa i właściwości użytkowe kompozytów polilaktydu z napełniaczami mineralnymi*, XIV Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój. Poznań, Polska 26 listopada 2021.

WYSTĄPIENIA POSTEROWE

1. **Zielińska Daria**, Waśkiewicz Agnieszka, Szentner Kinga, Borysiak Sławomir. *Enzymatyczna hydroliza celulozy w obecności jonów metali*, BioOrg 2019 – III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów. Poznań, Polska 7 grudnia 2019.
2. **Zielińska Daria**, Szentner Kinga, Waśkiewicz Agnieszka, Borysiak Sławomir. *Wpływ enzymatycznej hydrolizy celulozy na aktywność nukleacyjną kompozytów polimerowych*, BioOrg 2019 – III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów. Poznań, Polska 7 grudnia 2019.
3. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Otrzymywanie glukozy z celulozy*, XII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2020 – Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju. Lublin, Polska 24-27 września 2020.
4. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Hybrids as innovative fillers for polymer nanocomposites*, IV Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne. Online, Polska 23-24 kwietnia 2022.
5. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Kontrolowana biokonwersja celulozy z użyciem enzymów celulolitycznych jako metoda otrzymywania napelniaczy tworzyw sztucznych*, 64. Zjazd Naukowy PTChem Lublin 2022. Lublin, Polska 11-16 września 2022.
6. **Zielińska Daria**, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, Borysiak Sławomir. *TiO₂/nanoceluloza jako innowacyjny napelniacz hybrydowy do matryc polimerowych*, 64. Zjazd Naukowy PTChem Lublin 2022. Lublin, Polska 11-16 września 2022.
7. **Zielińska Daria**, Skrzypczak[†] Andrzej, Borysiak Sławomir. *Nanokompozyty polimerowe z nanonapelniającymi sfunkcjonalizowanymi innowacyjnymi cieczami jonowymi*, BioOrg 2022 – IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów. Poznań, Polska 3 grudnia 2022.
8. **Zielińska Daria**, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, Borysiak Sławomir. *Nowatorskie biomateriały polimerowe z dodatkiem napelniaczy hybrydowych*, BioOrg 2022 – IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów. Poznań, Polska 3 grudnia 2022.
9. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Functional properties of polymer composites with natural fillers subjected to accelerated aging process*, V Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne. Online, Polska 25-26 kwietnia 2023.
10. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Kompozyty polimerowe z napelniającymi odnawialnymi*, XXVI Konferencja Naukowa *Modyfikacja Polimerów*. Karpacz, Polska 11-14 września 2023.
11. **Zielińska Daria**, Wyrwas Bogdan, Ławniczak Łukasz, Borysiak Sławomir. *Nanokompozyty polipropylenowe o właściwościach antybakteryjnych*, 65. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Toruń, Polska 18-22 września 2023.
12. **Zielińska Daria**, Borysiak Sławomir. *Otrzymywanie oraz właściwości fizykochemiczne kompozytów polimerowych z napelniającymi pochodzenia naturalnego poddanych przyspieszonemu starzeniu*, 65. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Toruń, Polska 18-22 września 2023.

13. Przesławski Grzegorz, Tomczak Dorota, Szymańska Joanna, **Zielińska Daria**, Szczesiak Katarzyna, Marcinkowska Agnieszka. *Wpływ dodatku popiołów na kinetykę polimeryzacji żywic epoksydowych*, 66. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Poznań 15-20 września 2024.
14. Szymańska Joanna, Tomczak Dorota, **Zielińska Daria**, Przesławski Grzegorz. *Odpadowe popioły lotne jako napelniacze kompozytów polimerowych*, XI Kongres Technologii Chemicznej. Poznań 16-19 września 2024.
15. Tomczak Dorota, Szymańska Joanna, Przesławski Grzegorz, **Zielińska Daria**. *Charakterystyka właściwości mechanicznych kompozytów z żywicy chemoutwardzalnej i popiołów ze spalarni*, XI Kongres Technologii Chemicznej. Poznań 16-19 września 2024.

10.5 PROJEKTY NAUKOWE

1. **SBAD 2021** (0912/SBAD/2105) Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej. **Zielińska Daria – wykonawca projektu**. *Struktura i właściwości przetwórcze polimerów biodegradowalnych*.
2. **SBAD 2022** (0912/SBAD/2205) Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej. **Zielińska Daria – kierownik projektu**. *Przemiany fazowe w polimerowych układach kompozytowych*.
3. **SBAD 2023** (0912/SBAD/2305) Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej. **Zielińska Daria – kierownik projektu**. *Materiały pochodzenia naturalnego jako napelniacze tworzyw sztucznych*.
4. **SBAD 2024** (0912/SBAD/2405) Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej. **Zielińska Daria – wykonawca projektu**. *Zagospodarowanie odpadowych popiołów lotnych pochodzących ze spalarni odpadów jako napelniaczy w kompozytach poliepoksydowych*.
5. **SBAD 2025** (0912/SBAD/2505) Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej. **Zielińska Daria – wykonawca projektu**. *Badania starzeniowe polimerowych kompozytów z napelniaczami pochodzenia odnawialnego*.

10.6 STAŻE

1. **KGL S.A.** w Mościskach, Polska od 1 grudnia 2022 do 28 lutego 2023.

10.7 NAGRODY

1. **Nagroda Santander Universidades** dla studentów i doktorantów Politechniki Poznańskiej za rok 2022.
2. **Stypendium naukowe dla najlepszych doktorantów** w roku 2022.
3. **Nagroda Santander Universidades** dla studentów i doktorantów Politechniki Poznańskiej za rok 2024.

10.8 AKTYWNOŚĆ W ZAKRESIE POPULARYZACJI NAUKI

1. **Przewodnicząca Wydziałowej Rady Doktorantów** Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w latach 2020-2024.
2. **Sekretarz Rady Doktorantów** Politechniki Poznańskiej w latach 2023-2024.
3. **Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego.**
4. **Przewodnicząca Wydziałowego Zespołu ds. Promocji Kierunków** w latach 2020-2024.
5. **Członek Wydziałowego Zespołu ds. Zapewnienia Jakości Kształcenia** w latach 2020-2024.
6. **Członek Senackiej Komisji ds. Ustaw, Statutu i Regulaminów** w latach 2020-2024.
7. **Udział w organizacji konferencji BioOrg 2019 III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań 7 grudnia 2019 oraz BioOrg 2022 – IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań 3 grudnia 2022.**
8. **Udział w promocji Wydziału Technologii Chemicznej na Targach Edukacyjnych** w latach 2020 i 2024.
9. **Udział w organizacji PhDay – Dzień Doktoranta, Politechnika Poznańska, Poznań 26 maja 2023.**
10. **Udział w organizacji LVIII Zjazdu Porozumienia Doktorantów Uczelni Technicznych, Politechnika Poznańska, Poznań 15-17 marca 2023.**
11. **Udział w promocji Wydziału Technologii Chemicznej dla szkół średnich** na terenie województwa wielkopolskiego w latach 2020-2024.

**11. KOPIE ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH
PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

PUBLIKACJA P1

Zielińska Daria, Szentner Kinga, Waśkiewicz Agnieszka, Borysiak Sławomir

Production of nanocellulose by enzymatic treatment for application in polymer composites

Materials, 2021, 14(9), 2124-1 – 2124-26

IF (2021): 3,748 | P_{MEIN}: 140

Article

Production of Nanocellulose by Enzymatic Treatment for Application in Polymer Composites

Daria Zielińska ¹, Kinga Szentner ², Agnieszka Waśkiewicz ² and Sławomir Borysiak ^{1,*}

¹ Institute of Chemical Technology and Engineering, Poznań University of Technology, Berdychowo 4, 60965 Poznań, Poland; daria.d.zielinska@doctorate.put.poznan.pl

² Department of Chemistry, Faculty of Forestry and Wood Technology, Poznań University of Life Sciences, Wojska Polskiego 75, 60625 Poznań, Poland; kinga.szentner@up.poznan.pl (K.S.); agnieszka.waskiewicz@up.poznan.pl (A.W.)

* Correspondence: slawomir.borysiak@put.poznan.pl; Tel.: +48-616-653-549



Citation: Zielińska, D.; Szentner, K.; Waśkiewicz, A.; Borysiak, S. Production of Nanocellulose by Enzymatic Treatment for Application in Polymer Composites. *Materials* **2021**, *14*, 2124. <https://doi.org/10.3390/ma14092124>

Academic Editor: Debora Puglia

Received: 25 March 2021

Accepted: 20 April 2021

Published: 22 April 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/>).

Abstract: In the last few years, the scientific community around the world has devoted a lot of attention to the search for the best methods of obtaining nanocellulose. In this work, nanocellulose was obtained in enzymatic reactions with strictly defined dispersion and structural parameters in order to use it as a filler for polymers. The controlled enzymatic hydrolysis of the polysaccharide was carried out in the presence of cellulolytic enzymes from microscopic fungi—*Trichoderma reesei* and *Aspergillus* sp. It has been shown that the efficiency of bioconversion of cellulose material depends on the type of enzymes used. The use of a complex of cellulases obtained from a fungus of the genus *Trichoderma* turned out to be an effective method of obtaining cellulose of nanometric dimensions with a very low polydispersity. The effect of cellulose enzymatic reactions was assessed using the technique of high-performance liquid chromatography coupled with a refractometric detector, X-ray diffraction, dynamic light scattering and Fourier transform infrared spectroscopy. In the second stage, polypropylene composites with nanometric cellulose were obtained by extrusion and injection. It was found by means of X-ray diffraction, hot stage optical microscopy and differential scanning calorimetry that nanocellulose had a significant effect on the supermolecular structure, nucleation activity and the course of phase transitions of the obtained polymer nanocomposites. Moreover, the obtained nanocomposites are characterized by very good strength properties. This paper describes for the first time that the obtained cellulose nanofillers with defined parameters can be used for the production of polymer composites with a strictly defined polymorphic structure, which in turn may influence future decision making about obtaining materials with controllable properties, e.g., high flexibility, enabling the thermoforming process of packaging.

Keywords: nanocellulose; polypropylene composites; enzymatic modification; structure; nucleation activity; mechanical properties

1. Introduction

Cellulose is one of the most abundant naturally occurring polysaccharides and whose units are linked by β -1,4-glycosidic bonds [1,2]. This natural biopolymer is characterized by the presence of hydroxyl groups and strong hydrogen bonds, thanks to which cellulose has good physical and mechanical properties [3]. Moreover, cellulose is composed of amorphous and crystalline regions, the presence of which affects the modification and final properties of this material.

Using various methods, e.g., mechanical methods, hydrolysis using acids or ionic liquids and enzymatic hydrolysis, it is possible to obtain from cellulose a biodegradable material with nanometric dimensions—nanocellulose [3–5]. Nanocellulose has very interesting properties, ranging from low weight and density, high shape factor [6], high biocompatibility to hydrophilicity and very good mechanical properties, e.g., high tensile strength, high stiffness and high modulus of elasticity, which is greater than that of Kevlar

fibers [3,7,8]. Due to these features, interest in this material is constantly growing. Due to the source of origin, extraction methods, morphology, the characteristic particle size, properties and crystallinity, there are several types of nanometric cellulose. Based on ISO standards, nanocellulose can be divided into two categories. The first is cellulose nanoobjects, in which cellulose nanocrystals (CNCs) and cellulose nanofibrils (CNFs) can be distinguished. The second type of nanocellulose is nanostructured cellulose, which includes cellulose microcrystals (CMCs), microcrystalline cellulose (MCC), cellulose microfibrils (CMFs), microfibrillated cellulose (MFC) and bacterial cellulose (BC) [3,8–13].

The oldest method of obtaining nanocrystalline cellulose is the acid hydrolysis of cellulose. During the hydrolysis process, the cellulose crystalline fractions remain intact, and the amorphous parts are decomposed [14]. The biggest disadvantage of this process is the reduction of the thermal stability of the CNC, which is related to the presence of sulfone groups on the surface of nanocrystals. Additionally, the separation of concentrated acid from nanostructures is very time-consuming and requires the use of special reactors [15–18].

Another method to obtain nanocrystalline cellulose is the ionic liquid (IL) technique. The solubility of cellulose in ionic liquids, as in the case of acid hydrolysis, is affected by the crystallinity of the cellulosic material. Due to the higher energetic stability and lower energy of the crystalline fractions, dissolving these areas is difficult [19,20]. Several disadvantages of using IL should also be mentioned, such as: difficulty in purifying compounds, high viscosity of ionic liquids or degradation of the cellulose chain [21].

In addition, to obtain nanometric cellulose, mechanical methods that rely on the application of high shear forces are also used [22,23]. Among the applied mechanical methods, there are pressure homogenization, the use of ultrasound or ball grinding and cryogenic grinding [3,9,14,22,24]. Mechanical methods find their application as techniques preceding the hydrolysis processes, thus supporting the efficiency of the reaction [25]. However, the main disadvantage of obtaining cellulose of nanometric size is the high energy consumption [3,23]. Moreover, the use of these operations may affect the morphology of cellulose fibers, consequently reducing its degree of crystallinity and obtaining a material with low repeatability of particles [24].

A relatively new method, thanks to which it is possible to obtain cellulose with a nanometric size, is the enzymatic hydrolysis of cellulose material. It is noteworthy that this method is characterized by high effectiveness [26,27], selectivity and a lower energy expenditure [28,29]. It is also worth noting that the enzymatic process eliminates the use of harmful reagents, which are used, e.g., in chemical methods, in favor of the use of biodegradable cellulases, which are neutral and, consequently, have no emissions of harmful chemicals that affect ecology and laboratory equipment [20,30]. Cellulose, due to the presence of a large amount of hydrogen bonds in it, is a material whose enzymatic modification requires a synergistic correlation of cellulolytic enzymes [31–35]. Scientists in their works have proved that the effectiveness of this complicated process is influenced not only by the conditions of the hydrolysis reaction, such as temperature, pH of the reaction environment [36] or the type, activity level and concentration of the selected substrate [37,38], but also the type or degree of polymerization of the cellulose used, its crystallinity and porosity [39,40]. Moreover, it was noticed that the efficiency of the modification process of this polysaccharide is influenced by the dispersion–morphological properties and polymorphism of the selected cellulose material [41–44].

Previous work on the enzymatic hydrolysis of cellulose has been conducted towards obtaining simple sugars [45,46] or nanocellulose for applications in medicine, pharmacy and cosmetology [47,48].

In recent years, there has been an increasing interest in renewable lignocellulosic fillers in the production of polymer composites. Composites with a polymer matrix reinforced with lignocellulose additives are known [49–55], as well as with a filler in the form of micrometric cellulose [14,56–58], although in recent years more and more attention has been focused on nanocellulose [9,59–63]. Polymer composites containing nanometric particle filler can have very good strength characteristics [9,64,65], strong barriers to gases

and water vapor [66] and transparency [67], which determine possible applications in the packaging, construction, automotive and medical industries [6,60,65,68–72].

Particular interest has been focused on the context of the application potential of systems of polypropylene with nanocellulose [61,73–77]. Sojoudiasli et al. [77] proved in their work that the produced polypropylene systems with 2 wt. CNCs are characterized by much better mechanical properties compared to unfilled polymer, although the proper dispersion of nanofillers in the polymer matrix plays an extremely important role [75]. Similar conclusions came from Ljungberg et al. [73], who strengthened the polypropylene matrix with nanocellulose, and thanks to which they obtained a nanocomposite with satisfactory strength parameters, emphasizing that the quality of the filler dispersion plays a key role in the final properties of the tested systems. However, according to Liu et al. [61], the addition of nanocellulose to the polypropylene matrix significantly increased the aging resistance of the composite systems tested. Based on the review of the available literature, it can be concluded that the use of nanocellulose as a filler for polymer matrices results in obtaining very good strength parameters of nanocomposites, and, consequently, unique properties of the final materials. It is worth noting that in the work to date, nanocellulose used in the production of polypropylene nanocomposites has been obtained mainly by chemical methods, e.g., acid hydrolysis, or by the use of mechanical treatment. Alternatively, scientists working with nanocellulose/polypropylene systems used a commercial cellulose material with a nanometric particle size. Moreover, in these publications, no attempts were made to analyze the particle size and the polydispersity, while the work was mainly focused on the mechanical properties of nanocomposite systems.

According to our knowledge, there is a lack of research related to the production of polypropylene composites containing nanometric cellulose obtained as a result of enzymatic reactions, which enable the production of nanoparticles. Therefore, the aim of this study was to carry out a controlled enzymatic hydrolysis of cellulose with the use of enzymes of various activities in order to obtain a filler of nanometric size. This study also included a detailed analysis of the influence of the obtained cellulose nanofillers on the supermolecular structure, phase transitions, nucleation activity and mechanical properties of the obtained composite materials. It is worth adding that the influence of nanometric cellulose on the formation of the polymorphic structure of polypropylene matrix, which consequently allows one to obtain composite materials with strictly defined strength characteristics, has not been analyzed.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Micrometric cellulose Sigmacell Type 20 (CeL_A) with an average particle size of 20 μm and micrometric cellulose Sigmacell Type 101 (CeL_B) with an average particle size of $18 \pm 3 \mu\text{m}$ were purchased from Sigma-Aldrich (Poznań, Poland).

Cellulases from the microscopic fungus *Trichoderma reesei* ATCC 26,921 with activity $\geq 700 \text{ U/g}$ and an enzyme complex from the fungus *Aspergillus* sp. used under the trade name Viscozyme® L with activity $\geq 100 \text{ U/g}$ were purchased from Sigma-Aldrich (Poznań, Poland). The used cellulolytic enzymes also differed in the composition of carbohydrates. The *Trichoderma reesei* enzyme complex includes two exoglucanases that degrade the cellulose chain from two extreme ends, at least five endoglucanases attacking the biopolymer in the middle of the chain and cellobiase. The following carbohydrates occur in the cellulolytic enzyme obtained from the microscopic fungus *Aspergillus* sp.: arabanase, cellulase, β -glucanase, hemicellulase and xylanase.

All reagents used for the enzymatic hydrolysis of cellulose, e.g., citric acid, trisodium citrate, were purchased from Sigma-Aldrich (Poznań, Poland).

Isotactic polypropylene (PP) with the trade name Moplen HP500 N (MFI_{230 °C/2.16 kg} 2.4–3.2 g/10 min, isotactic–95%, $T_m = 163\text{--}164 \text{ °C}$) manufactured by Basell Orlen Polyolefins (Plock, Poland) was used as a polymer matrix.

2.2. The Process of Enzymatic Treatment of Cellulose

To 200 mg of both types of microcrystalline celluloses used (Cel_A and Cel_B) were added 4 mL of a citrate buffer solution with a concentration of 50 mM and pH = 4.8, which was prepared by mixing appropriate amounts of citric acid and trisodium citrate. Pre-incubation of the samples for 30 min was performed at 50 °C with a shaking speed of 150 rpm/min (Incubated Shaker, Lab Companion, JeioTech, Korea). Next, 2 mL of the mixture containing cellulolytic enzymes diluted 1:50 by volume in citrate buffer were added. The actual 24 h incubation was performed at 50 °C with a shaking speed of 250 rpm/min. The modified samples were stored at −20 °C until chromatographic analysis was performed. The process of enzymatic treatment of cellulose is shown in Figure 1.

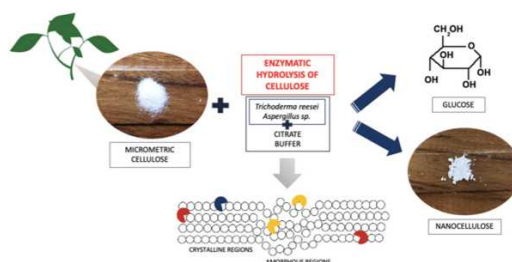


Figure 1. Scheme of the process of enzymatic hydrolysis of cellulose.

Table 1 shows the designations of the obtained cellulose materials.

Table 1. Designations of obtained cellulose materials.

Sample	Material
Cel_A	Sigmacell Type 20
Cel_A-Tr	Sigmacell Type 20— <i>Trichoderma reesei</i>
Cel_A-Asp	Sigmacell Type 20— <i>Aspergillus sp.</i>
Cel_B	Sigmacell Type 101
Cel_B-Tr	Sigmacell Type 101— <i>Trichoderma reesei</i>
Cel_B-Asp	Sigmacell Type 101— <i>Aspergillus sp.</i>

2.3. Characteristics of Cellulose Fillers after the Enzymatic Treatment Process

2.3.1. Glucose Analysis by Liquid Chromatography

High-performance liquid chromatography coupled with a refractometric detector (HPLC/RI) was used for the quantitative analysis of glucose—the main product of the enzymatic hydrolysis of cellulose. Samples after enzymatic hydrolysis were centrifuged at 1000 rpm/min for 15 min, and the supernatant was filtered through a 0.20 µm chromatographic filter (Chromafil Pet 20/15 MS, Macherey-Nagel, Steinheim, Germany) before chromatographic analysis. Glucose concentration was analyzed using a 2695 Waters high-performance liquid chromatograph (HPLC) system with a 2414 Refractive Index (RI) Detector (Waters, Milford, MA, USA). A Bio-Rad Aminex HPX-87H column (Bio-Rad, Woodinville, WA, USA) was used with the HPLC system operating at a column temperature of 65 °C. The mobile phase was 0.5 mM H₂SO₄ with a flow rate of 0.6 mL/min. The quantification of glucose was performed by measuring the peak areas at the retention time according to the relevant calibration curve. Data were processed using Empower™ 1 software (Waters, Milford, MA, USA).

2.3.2. X-ray Diffraction (XRD)

The XRD technique was used to determine the effect of enzymatic modification on the crystal structure of cellulose filler. Cellulose material was analyzed using a TUR M-62 X-ray diffractometer (Carl Zeiss AG, Jena, Germany) using a copper anode with a wavelength of $\text{Cu K}\alpha$ 1.5418 Å as an X-ray source in the angle range of $2\theta = 5\text{--}30^\circ$ with a counting step of $0.04^\circ/3\text{ s}$ with excitation of 30 kV and 25 mA. The deconvolution of the peaks was performed using the method proposed by Hindeleh and Johnson [78], improved and programmed by Rabiej [79]. The degree of crystallinity (X_c) of the cellulose fillers was calculated, i.e., the quotient of the content of the crystalline fraction (A_{cr}) to the sum of the amorphous fraction (A_{am}) and the crystalline fraction, using Formula (1):

$$X_c = \frac{\sum A_{cr}}{\sum A_{cr} + A_{am}} \times 100\% \quad (1)$$

2.3.3. Dynamic Light Scattering

The dynamic light scattering (DLS) technique was used to measure the particle size and dispersion properties of cellulosic materials based on the non-invasive back scattering (NIBS). A Zetasizer Nano ZS-90 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK) operating in the range of 0.6 to 6000 nm was used for DLS analysis. Measurement parameters were as follows: a laser wavelength of 663 nm, a medium viscosity of 2.004 cP, medium refractive index of 1.337, a measurement temperature of 25°C . Before each measurement, cellulose material weighing 0.01 g was dispersed in 25 cm^3 of propanol and then homogenized using ultrasound for 20 min, and then it was placed in a cuvette. The particles within the fluid exhibited Brownian motion, which made the measurement possible.

2.3.4. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analysis of Cellulose

The structural changes in cellulose after enzymatic treatment was confirmed by the FTIR spectroscopy. The spectra were obtained using a pelleting technique—1 mg cellulose was mixed with 200 mg bromide potassium (KBr, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany). Spectra were registered using an FTIR Nicolet iS5 spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA) at a range from 4000 to 500 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1} , registering 16 scans.

2.4. Obtaining Polymer Nanocomposites

The production process of nanocomposite systems involved of two stages. The first consisted in mixing cellulose filler with isotactic polypropylene in a single-screw extruder (Fairex, Le Bourget, France), with an extrusion speed 150 rpm/min and with a plasticizing temperature from 160 to 200°C , which was dependent on the extrusion zones. Then, the composite materials containing 1 wt. percentage of the cellulose fillers were injected using an injection molding machine (ENGEL 80/25 HLS, ENGEL Austria GmbH, Schwertberg, Austria) with mold temperature 30°C and an injection speed of 90 mm/s. The obtained samples were stored in a desiccator for 48 h.

2.5. Characteristics of Composite Materials

2.5.1. Structural Investigations (XRD)

Diffractometric tests were performed, taking into account the same measurement conditions as in the case of the celluloses described above. The research was carried out to determine the supermolecular structure of composite materials, with particular emphasis on the effect of cellulose fillers on polymorphic changes in the polymer matrix. After separating the diffraction curves, the amorphous part and the baseline, the content of polymorphs of the polymer matrix was determined using the Turner–Jones formula [80], where $I_{\alpha 1} + I_{\alpha 2} + I_{\alpha 3}$ are the intensities of the peaks derived from the α form, while $I_{\beta 1}$ is the peak intensity from the β form. k in Equation (2) means the content of the polymorphic

form β in polypropylene. The distribution of individual peaks from both polymorphs is shown in Section 3.2.1.

$$k = \frac{I_{\beta 1}}{I_{\beta 1} + (I_{\alpha 1} + I_{\alpha 2} + I_{\alpha 3})} \quad (2)$$

2.5.2. Differential Scanning Calorimetry

The method of differential scanning calorimetry (DSC) was used to investigate the influence of enzymatic modification of cellulose on the course of phase transformations occurring in composite systems.

The polymer composites were analyzed using a Netzsch DSC 200 scanning calorimeter (Netzsch Group, Selb, Germany). In the first part of the tests, the samples were subjected to a heating process at a rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in an argon atmosphere from $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, which was kept at this temperature for 3 min. In the next stage, the test material was cooled at a rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ to a temperature of $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. The process was carried out in two experimental cycles in order to reduce the thermal memory of the analyzed samples, and the data for the second pass of composite materials were used to analyze the results. For the tested systems, the following kinetic parameters were determined: melting point (T_m), enthalpy of the melting process (ΔH_m) and crystallization temperature (T_c) as the highest temperature of exothermic peaks. Moreover, by analyzing the data from the second pass, the half-time of the crystallization process ($t_{0.5}$) was determined, which is defined as the time during which 50% conversion of amorphous areas to the crystalline phase occurs. For this purpose, the following relationship was used (3), in which the degree of phase conversion (α) was calculated by integrating the enthalpy (H) of the exothermic transformation over time (t) [81]:

$$\alpha = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt}{\int_0^\alpha \left(\frac{dH}{dt} \right) dt} \quad (3)$$

2.5.3. Hot-Stage Polarized Light Microscopy

Hot-stage polarized light microscopy was used to observe isothermal crystallization of PP in the presence of cellulose fillers.

For this purpose, a Labophot-2 polarizing optical microscope (Nikon, Tokyo, Japan) coupled with a Panasonic CCS camera (Panasonic, Kadoma, Japan) and the Linkam TP93 thermal attachment (Linkam, Tadworth, UK) was used. The analyzed material (in film form) was subjected to two research cycles. The first one involved heating the sample to a temperature of $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a rate of $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The second one consisted in cooling the composite films at a rate of $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, where the analysis of the isothermal crystallization process was performed at a temperature $136\text{ }^{\circ}\text{C}$. By analyzing microscopic examinations, the kinetics of the crystallization process (induction time, the rate of formation of transcrystalline structures) and the phenomena occurring at the interface of composite systems were determined.

2.5.4. Tensile Tests

Tensile tests were carried out in at least eight repetitions for each test. For this purpose, a testing machine with a 20 kN load cell (Zwick Z020, Zwick/Roell, Ulm, Germany) was used with the following parameters: temperature $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, relative humidity approx. 50%, stretching speed 5 mm/min . The conducted mechanical tests allowed for the analysis of such strength properties of nanocomposite materials as: Young's modulus, elongation at break, tensile strength and impact strength.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of Cellulosic Fillers after Enzymatic Treatment

3.1.1. HPLC Analysis of Glucose

Research using high-performance liquid chromatography coupled with a refractometric detector was used to determine the bioconversion efficiency of cellulose materials during enzymatic hydrolysis reactions. Table 2 shows the results of the qualitative and quantitative analysis of glucose as the major product of the enzymatic hydrolysis reaction by HPLC/RI. The obtained results constitute the mean value of three independent replications.

Table 2. Glucose concentration (in mg/mL) in post-reaction solutions (n.d.—not determined).

Sample	Glucose Concentration (mg/mL)	Recovery of Nanocellulose (%)
Cel_A	n.d.	n.d.
Cel_A-Tr	27.31	18
Cel_A-Asp	3.66	89
Cel_B	n.d.	n.d.
Cel_B-Tr	17.10	49
Cel_B-Asp	4.30	87

On the basis of the obtained results, it can be seen that the monosaccharide content obtained as a result of cellulose bioconversion depends on the type of cellulolytic enzymes used. The highest efficiency was observed for the hydrolysis reactions catalyzed with a cellulolytic enzyme with higher activity (≥ 700 U/g) obtained from the microorganism of the genus *Trichoderma* for cellulose A (Cel_A-Tr) and cellulose B (Cel_B-Tr). On the other hand, the use of an enzyme complex derived from the fungus *Aspergillus* sp. (≥ 100 U/g) in the case of both tested materials (cellulose A and B) resulted in a much lower efficiency of the hydrolysis reaction, as the glucose concentration was at a low level, in the range of 3.66–4.30 mg/mL.

Moreover, when comparing both cellulose materials treated with the same enzyme complex (Cel_A-Tr and Cel_B-Tr), it can be noticed that cellulose A is more susceptible to bioconversion than cellulose B. In cellulose bioconversion, the efficiency of the process is significantly influenced by both the composition of the cellulase complex, and the structural conditions of the material subjected to hydrolysis. The obtained outcomes are the result of the fact that in the initial stage of hydrolysis, amorphous areas are degraded and, in the next stage, crystalline ones, which was previously described in the literature [82,83]. The changes shown in the chromatographic analysis can be explained by the fact that for cellulose B, which is largely amorphous, the bioconversion is more dynamic in the initial stages of the process. However, in further stages, the efficiency of the process may decrease due to the small proportion of crystalline regions in Cel_B cellulose. In addition, the observed effect of this enzyme complex may also indicate the accumulation of reaction-inhibiting products, which in turn translates into lower efficiency of Cel_B hydrolysis. If the enzyme complex with *Trichoderma* is used, high activity in the crystalline regions is also possible, which in turn leads to greater efficiency of the cellulose bioconversion process and to a higher glucose content for Cel_A-Tr compared to Cel_B-Tr. Moreover, there is a noticeable lack of clear differences in the effectiveness of the applied enzyme complex with *Aspergillus* sp., which follow firstly from the lower activity of the complex itself, and also from a different, less effective composition of the complex. Cellulases from *Aspergillus* sp. have more β -glucosidases than other enzyme classes that are important in the hydrolysis process, e.g., endo-exoglucanases, compared to the enzyme complex of *Trichoderma reesei* [84], which in turn translates into a low efficiency of the process with the use of this enzyme. However, in the case of using enzymes derived from *Aspergillus* sp., no clear differences were observed in the yield of the reaction between the materials used.

It is also worth emphasizing that obtaining a large amount of nanometric cellulose fractions in the case of using the enzyme of *Trichoderma reesei* with high activity is associated with low recovery of nanocellulose, at the level of approx. 20%, and approx. 80% of microcrystalline cellulose conversion went to glucose (Table 2). In the case of using a cellulolytic enzyme obtained from the microscopic fungus *Aspergillus* sp. with lower activity, the bioconversion of cellulose to glucose is limited and, consequently, a higher efficiency of the cellulose filler is obtained. On the basis of the obtained results for this system, high recovery of nanocellulose was obtained, at a level of approx. 90% (Table 2), although the filler particles were characterized by a smaller amount of nanometric fractions and higher polydispersity, which will be discussed in the Section 3.1.3. The obtained results indicate that the selection of enzyme complexes and the supermolecular structure of cellulose are of decisive importance for the design of cellulose enzymatic processes.

3.1.2. XRD Investigation of Cellulose after Enzymatic Treatment

XRD studies were used to analyze the supermolecular structure of native celluloses and enzymatic hydrolyzed celluloses. Figure 2 shows the diffraction patterns for cellulosic materials before and after the biotransformation process.

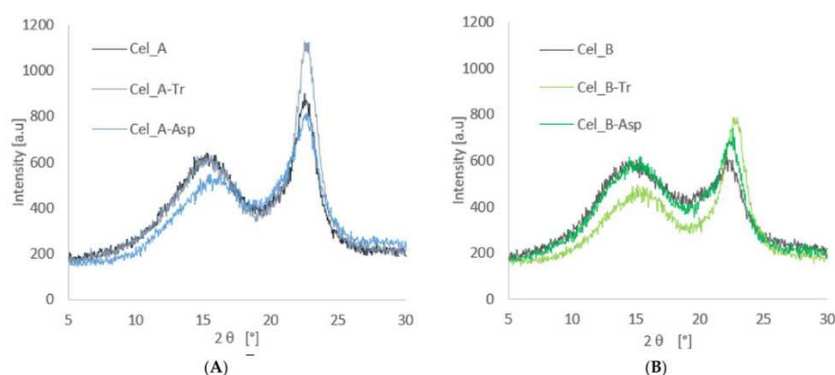


Figure 2. Diffractograms of cellulose Cel_A (A) and Cel_B (B) and celluloses hydrolyzed with enzymes.

The X-ray analysis for both tested materials showed the presence of the polymorphic form cellulose I at 2θ angles of 15° , 16.5° and 22.7° [85], whose peaks correspond to lattice planes with Miller indices amounting to (010), (110) and (200) [86]. However, the treatment of cellulosic material with enzymes resulted in a marked differentiation of the intensity of the diffraction peaks, which indicates changes in the content of the crystalline phase.

The results obtained for Cel_A cellulose show that enzymatic hydrolysis with the use of cellulases from the microscopic fungus *Trichoderma reesei* (Cel_A-Tr) is responsible for the greatest changes in the supermolecular structure, which confirms that the highest intensity of the diffraction curve was obtained (approx. 1100). In the case of microcrystalline native cellulose, the intensity is approx. 850. The performed calculations showed an increase in the degree of crystallinity for the Cel_A-Tr system to the value of 56%. In turn, the use of the *Aspergillus* sp. enzyme reduced the degree of crystallinity to 43% (Table 3). Similar relationships were observed in the case of Cel_B cellulose, for which the enzymatic treatment with the *Trichoderma reesei* enzyme resulted in a significant increase in the degree of crystallinity (from 29% to 51%).

Table 3. The results of the X-ray diffraction pattern of native celluloses and celluloses hydrolyzed with enzymes.

Sample	Degree of Crystallinity (%)
Cel_A	49
Cel_A-Tr	56
Cel_A-Asp	43
Cel_B	29
Cel_B-Tr	51
Cel_B-Asp	32

The enzymatic hydrolysis of cellulose has a complicated mechanism in which all types of enzymes take part, i.e., exoglucanases, β -glucosidases and endoglucanases [87]. The first group of enzymes is responsible for the gradual degradation of cellulose into cellobioses, starting at the ends of the chains. β -glucosidases hydrolyze soluble celodextrins to glucose during this time. A third group of enzymes randomly hydrolyze internal glycosidic linkages, shortening the cellulose chains. The observation of the increased crystallinity as a result of the action of *Trichoderma reesei* enzyme may be the result of the active activity of endoglucanases, which are responsible in the first stage for the degradation of cellulose chains in the amorphous fraction. This is in line with the work of Lindman et al. [19], who proved that amorphous regions from crystalline fractions are distinguished by a lower energy balance, which ultimately leads to easier dissolution of these parts. Additionally, in other studies, the depolymerization of cellulose leading to the shortening of polymer chains was observed [88–90]. An interesting result is the observation of a decrease in the degree of Cel_A crystallinity in the case of the use of the *Aspergillus* sp. enzyme, which can clearly indicate a low activity of this type of enzyme in relation to the degradation of cellulose chains. This may result from the type of enzymes used when this cellulolytic enzyme is used. It is worth emphasizing that the enzyme from *Aspergillus* sp. differs from the cellulase from the microscopic fungus *Trichoderma reesei* not only in activity, but also in constituent enzymes, whose synergistic correlation is responsible for the efficiency of the cellulosic material bioconversion process and, consequently, for changes in structure of the tested material. Moreover, Houfani et al. [91], Pirich et al. [92], Arantes et al. [33] and Albornoz-Palma et al. [32] also emphasized in their work that the effectiveness of enzymatic cellulose hydrolysis is influenced by properly selected cellulases, which should synergistically correlate with each other.

However, in the case of Cel_B cellulose hydrolysis in the presence of the *Aspergillus* sp. enzyme, a slight increase in crystallinity can be observed, which may indicate a greater interference of this enzyme during the interaction with cellulose with a higher amorphous fraction content.

The obtained results correlate perfectly with the chromatographic results, in which it was also noticed that the use of *Trichoderma reesei* enzymes is the most effective in the context of the cellulose hydrolysis process, which is confirmed by the largest amount of glucose obtained.

3.1.3. Determination of Particle Sizes for Treated Celluloses

The laser diffraction technique was used to determine the effect of the enzymatic treatment of two types of native celluloses on the particle size. Figure 3 shows graphs illustrating the obtained results of particle sizes achieved for cellulose materials subjected to enzymatic hydrolysis with the use of the enzymes of *Trichoderma reesei* and *Aspergillus* sp.

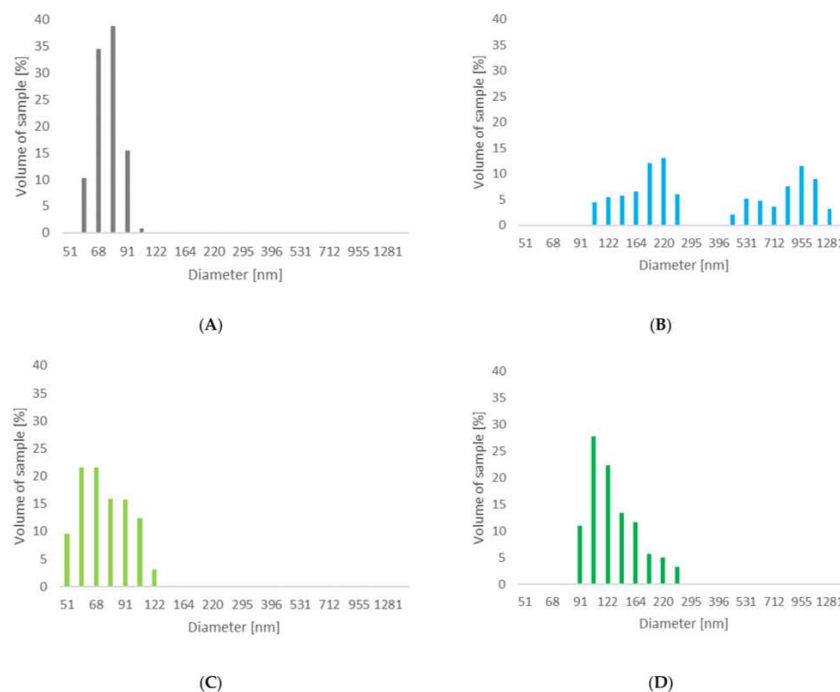


Figure 3. The particle size distribution of celluloses after enzymatic modification: (A) Cel_A-Tr, (B) Cel_A-Asp, (C) Cel_B-Tr, (D) Cel_B-Asp.

The unmodified Cel_A cellulose material had a particle size of 20 μm . By using the enzymatic treatment of this cellulose with the use of cellulases from the microscopic fungus of the genus *Trichoderma*, clear changes in the nanometric structure content of the material were noticed, obtaining about 99% of the nanometric fraction below 100 nm in size, while the Z-average is 75 nm (Table 4). In the case of the analyzed cellulose modified with the *Aspergillus* sp. enzyme, there was a clear differentiation in the size of the material particles. For this material, no nanometric particles below the size of 100 nm were found, while particles were recorded in two fractions, in the range of 106–255 nm (53.3%) and 0.45–1.48 μm (46.7%). Additionally, this material has a Z-average value of 505 nm.

Table 4. Dispersive properties of modified celluloses.

Sample	Z-Average (nm)	PDI
Cel_A-Tr	75	0.105
Cel_A-Asp	505	0.277
Cel_B-Tr	76	0.181
Cel_B-Asp	135	0.217

The enzymatic treatment of Cel_B cellulose with *Trichoderma reesei* also resulted in obtaining cellulose with a nanometric fraction below 100 nm at the level of approx. 84% and a Z-average equal 76 nm. For the cellulose material, after the enzymatic hydrolysis process

with the enzyme from *Aspergillus* sp., a wide size range of the fraction was determined (91–255 nm). For this system, only a small number of nanometric particles (approx. 11%), and a Z-average equal 135 nm can be observed, although no micrometric fraction was detected. An interesting result in the case of the enzymatic process using cellulase from *Aspergillus* sp. is obtaining a much larger amount of Cel_B nanometric fractions compared to Cel_A cellulose. These results confirm that, e.g., the structure of cellulose material has a key influence on the course and efficiency of cellulose bioconversion reactions. Based on the literature [82,83], it is known that the crystalline regions in cellulose with an ordered structure and with lower energy are responsible for the stability of the chains and their high resistance to enzymatic decomposition, while the amorphous regions characterized by a disordered structure are more susceptible to enzymatic hydrolysis. Consequently, cellulose B (Cel_B), with a much larger number of amorphous regions, is more susceptible to the action of the enzyme agent *Aspergillus* sp., which therefore led to a smaller particle size compared to cellulose A, containing a greater number of regions with a crystalline structure.

It is also worth emphasizing that the enzymatic hydrolysis of all types of cellulose resulted in obtaining nanocelluloses with polydispersity (PDI) in the range of 0.105–0.217. According to the literature data [93], these values signal that the considered systems are moderately polydisperse. It should be noted that nanocelluloses obtained with the use of the *Trichoderma reesei* enzyme are characterized by lower polydispersion compared to fillers obtained with cellulase from *Aspergillus* sp.

Observing the obtained results of the particle size in our work, it should be emphasized that in other works, much larger particle sizes were obtained. Ribeiro et al. [94], using the *Carezyme* enzyme, obtained cellulose particles larger than 400 nm. Additionally, in the work of Beltramino et al. [95], nanocellulose, obtained by acid hydrolysis and enzymatically pretreated with cellulose provided by Fungal Bioproducts, had a Z-average of about 80–90 nm. In the work of Yarbrough et al. [46], as a result of the use of two types of enzymes (*T. reesei* and *Caldicellulosiruptor bescii*), cellulose particles were obtained in the Kraft pulp enzymatic hydrolysis process in two fractions with a size of approx. 100–200 nm and 500–700 nm. These works did not analyze the polydispersity of the obtained nanocellulose particles.

The conducted DLS studies perfectly correlate with our earlier chromatographic analysis, during which a significantly higher concentration of monosaccharide in the post-reaction material was noted for samples modified with cellulase from the microscopic fungus *Trichoderma reesei*, thanks to which it is possible to find a much higher efficiency of the process than in the case of the *Aspergillus* sp. Structural studies showed an increase in the degree of crystallinity of celluloses in the case of enzymatic hydrolysis with the enzyme of *Trichoderma reesei*, which confirms the effect of this type of enzyme towards the degradation of cellulose chains in the amorphous fraction. Moreover, the observations made prove that the efficiency of the enzymatic hydrolysis process is influenced by the type of cellulolytic enzyme used and the selection of a material with appropriate initial structural parameters.

3.1.4. FTIR Spectroscopy

Infrared spectroscopy studies were used to evaluate the structural changes in cellulosic materials treated with cellulolytic enzymes.

The highest susceptibility to bioconversion for the materials used was observed for cellulose A (Cel_A-Tr) after enzymatic treatment with the use of a complex of cellulases obtained from a fungus of the genus *Trichoderma*. For the vibrations of the hydroxyl group at about 3350 cm^{-1} , a decrease in intensity and a narrowing of the bandwidth were found as well as a shift towards lower values of the wavenumber (Figure 4). These changes may result from intermolecular interactions and energy changes within the hydrogen bond during cellulose bioconversion [96].

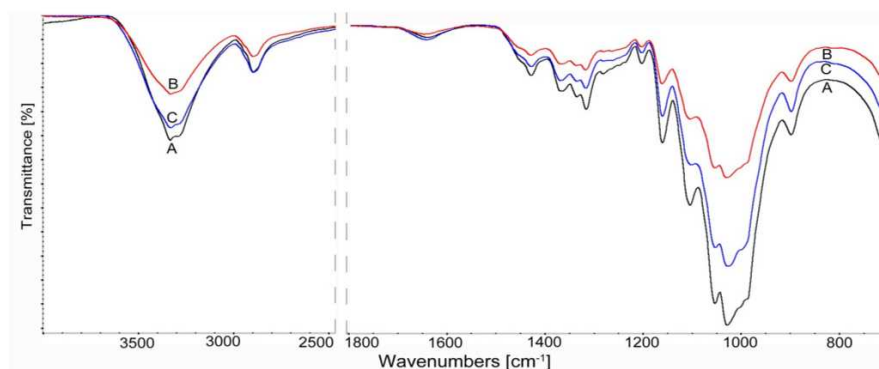


Figure 4. FTIR spectra of cellulose Cel_A after enzymatic reaction in the range 4000–500 cm^{-1} : A Cel_A, B Cel_A-Tr, C Cel_A-Asp.

The effect of enzymatic treatment for Cel_A cellulose is also illustrated by the “fingerprint” range of 1800–500 cm^{-1} . Namely, there is a visible decrease in the intensity of CH deformation bands at 1370 cm^{-1} , CH₂ bands at C-6 at 1316 cm^{-1} and vibrations of δ COH in the plane at C-6 at 1199 cm^{-1} . The reduction of the relative absorbance of the bands also applies to the deformation vibrations δ for the CH₂ groups at C-6, at C6 δ OCH at 1429 cm^{-1} . Its position is also attributed to changes in the rotation energy of hydroxyls at positions 3 and 6 (C3-O3 and C6-O6) [97]. This band also provides information about changes under the influence of enzymes in the crystalline regions of cellulose. The significant reduction in the intensity of this band is especially evident after the action of the cellulase complex of *Trichoderma reesei* Cel_A-Tr compared to the samples treated with *Aspergillus* sp. Cel_A-Asp (Figure 4).

Significant activity of cellulolytic enzymes was also found for the bands concerning amorphous areas of cellulose at 898 cm^{-1} . An increase in the relative intensity of the 898 cm^{-1} band and a decrease at 1428 cm^{-1} for the Cel_A-Asp sample after treatment with *Aspergillus* sp. cellulases indicate a decrease in the crystallinity of this material. On the other hand, the different relationships observed of these bands for Cel_A-Tr cellulose with *Trichoderma reesei* show an increase in cellulose crystallinity after bioconversion. This is explained by the fact that the amorphous regions that are more susceptible to enzymes are destroyed first and then the crystalline regions are degraded. The results of the spectral analysis for cellulose A correlate with the results of the X-ray analysis (Table 3) and confirm the more effective action of cellulases obtained from *Trichoderma reesei*.

The influence of enzymes on structural changes is also reflected in vibrations of other bands, including those originating from the glycosidic bond. For Cel_A cellulose, a decrease in the intensity of the asymmetric stretching vibrations (antisymmetric bridge stretching) of the C–O–C glycosidic bond, as well as the stretching of C–O and deformation of OH in C–OH for the band at 1165 cm^{-1} , was found. This indicates that the cellulose chain may be depolymerized under the influence of enzymes. It is also evidenced by the reduction of the relative absorbance of the C–O stretching vibrations of the ring in the plane at about 1098 cm^{-1} .

The obtained results indicate that the use of cellulases from the fungus *Trichoderma reesei* effectively affects both amorphous and crystalline regions and the glycosidic bonding of cellulose, increasing the bioconversion effect of this material.

Structural changes and depolymerization of the cellulose chain after the action of enzyme complexes were also found for Cel_B cellulose. The spectral analysis presented in Figure 5 shows a decrease in the relative intensity of the OH hydroxyl stretching groups

at about 3350 cm^{-1} and the CH vibration of the methyl and methylene groups at about 2897 cm^{-1} . On the other hand, in the field of the “fingerprint”, the differences concern mainly the reduction of the intensity of the glycosidic bond at 1160 cm^{-1} , and also the vibrations of the COC, CCO, CCH stretching bands at C-5 and C-6 at 898 cm^{-1} . For Cel_B cellulose, these changes are also visible in the action of the enzyme complex from *Aspergillus* sp., mainly due to the interaction of cellulases with a material characterized by a large proportion of amorphous areas. It should be emphasized that, unexpectedly, no differences were found in the intensity of the peaks for Cel_B-Tr and Cel_B-Asp. This may have been caused by a completely different supermolecular structure of this type of cellulose, which due to the large number of amorphous areas will be characterized by a significantly different accessibility to the enzymes used. This is confirmed by DLS research. In the case of celluloses B (Cel_B-Tr and Cel_B-Asp), nanometric particles were obtained in a similar range of approx. 255 nm, without the participation of the micrometric fraction, and this can explain the obtaining of similar peak intensities on FTIR spectra. In the case of systems with cellulose A, a completely different behavior can be observed. Cel_A-Tr was characterized only by the nanometric size, and in the case of the Cel_A-Asp system, two fractions of cellulose particles—nanometric and micrometric—were found. The performed FTIR spectral analysis confirms and complements the X-ray and chromatographic analysis as well as DLS tests.

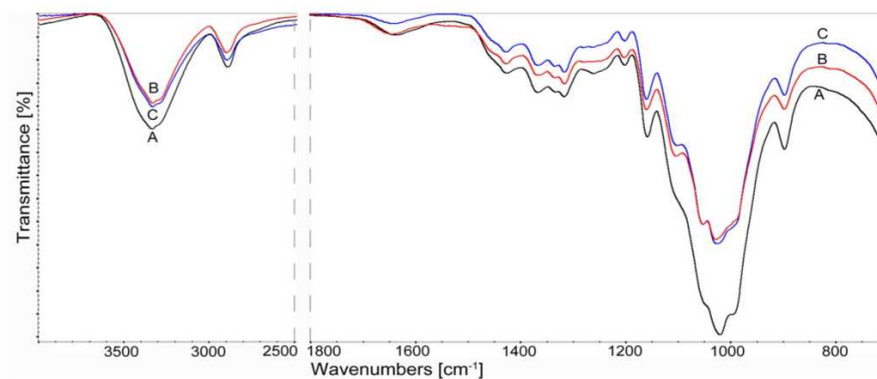


Figure 5. FTIR spectra of cellulose Cel_B after enzymatic reaction in the range $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$: A Cel_B, B Cel_B-Tr, C Cel_B-Asp.

3.2. Characteristics of Composite Materials

3.2.1. Structural Studies of Polymer Composites

Structural studies of polymer composites were performed in order to determine the effect of controlled enzymatic modification of cellulose filler on their crystal structure. Figure 6 shows the XRD pattern of the polypropylene matrix and composites with cellulose filler before and after enzymatic treatment.

The presented diffractograms show the presence of two polymorphs— α and β —which are characteristic of the polypropylene matrix. This is evidenced by the occurrence of diffraction maxima for the α -PP form at the 2θ angle equal to 14° , 17° , 18.5° , 21° and 22° and for β -PP equal to 16.2° . Moreover, the illustrated changes in the intensity of the maximum corresponding to the β form of the polypropylene matrix on the XRD pattern indicate structural changes in the analyzed composite materials, which may consequently affect their strength properties. Table 5 shows the content of the β form for each of the tested systems.

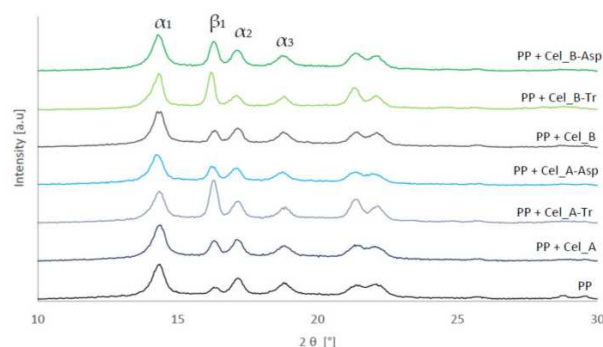


Figure 6. Diffractograms of polypropylene matrix and composite materials.

Table 5. The content of the β -PP form in composite systems and polypropylene matrix.

Sample	Content of the β -PP Form (%)
PP	10
PP + Cel_A	20
PP + Cel_A-Tr	41
PP + Cel_A-Asp	22
PP + Cel_B	17
PP + Cel_B-Tr	40
PP + Cel_B-Asp	29

The conducted diffractometric studies allowed us to determine the amount of the β form for each of the analyzed materials using the Turner–Jones formula [80]. For unfilled polymer, the content of β -PP was 10%, the value of which is characteristic for injection processes of semicrystalline materials in which shear forces occur. The systems with unmodified microcrystalline filler had similar values of this form, at the level of approx. 17–20%. The marked intensification of the β -PP variety for composites whose filler has been subjected to controlled enzymatic hydrolysis using cellulase from the microscopic fungus *Trichoderma reesei*, where the volume of this polymorphic variety fluctuates around 40%, is noteworthy. Moreover, the composite material with the filler after the treatment with the *Aspergillus* sp. enzyme was also characterized by an increase in the content of β -PP, amounting to approx. 22–29%, although its amount was definitely lower than in the case of other tested samples.

Structural investigations of composites perfectly correlate with the previously discussed results of laser diffraction. Polypropylene composites containing fillers subjected to enzymatic modification with the fungus of the genus *Trichoderma*, which were characterized by a higher content of the nanometric fraction, are characterized by a clearly greater content of the β polymorph in comparison to other tested systems. It can be concluded that the greater the number of nanometric particles in the analyzed material, the more likely it is to obtain higher shear forces during processing. Consequently, these composite systems have a larger amount of β -PP. A large number of studies can be found in the literature to present the effect of the particle size of the filler on the shear stress value or rheological properties [98–100]. In these works, the authors proved that the smaller the size of the filler particles in the form of wood flour in the polymer matrix, the greater the shear stresses and the apparent viscosity of the tested materials that can be obtained. Similar conclusions were reached by Bose and Mahanwar [101], who observed an improvement in the rheological properties of polymer systems with the addition of a filler, which was characterized by a smaller particle size than other tested materials.

3.2.2. Investigation of the Nucleation Activity of Composite Materials by Differential Scanning Calorimetry

Differential scanning calorimetry studies were carried out in order to determine the phase transformations taking place in composite materials containing microcrystalline cellulose and nanometric cellulose. Figure 7 shows the calorimetric curves of exothermic changes for a polypropylene matrix and composites containing Cel_A and Cel_B cellulose.

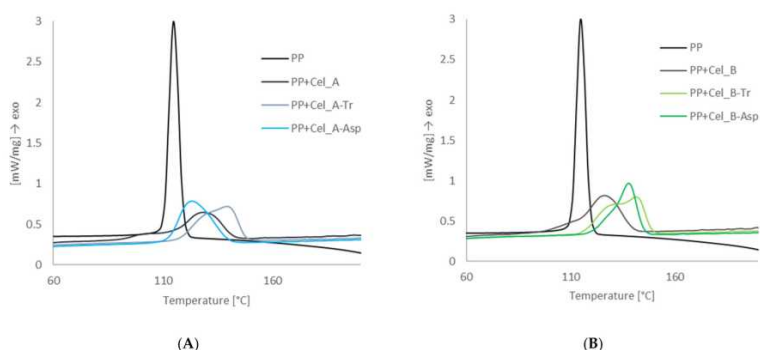


Figure 7. Thermograms of the crystallization process for polypropylene matrix and composite materials with cellulose Cel_A (A) and cellulose Cel_B (B) before and after modification.

The presented calorimetric curves show the course of the crystallization process of the polypropylene matrix in the presence of cellulose fillers. For composite materials with an unmodified cellulose filler, the crystallization temperature values were 122.5 °C for the PP + Cel_A system and 122.1 °C for PP + Cel_B. It has been found that carrying out the enzymatic treatment of the cellulosic material is responsible for significant differences in the values of crystallization temperatures. The highest crystallization temperature was found for the systems modified with the enzyme of the genus *Trichoderma*. In both cases of the celluloses used, a significant increase in the T_c value by approx. 6–7 °C was observed, which oscillated at the level of 128.2 °C for PP + Cel_A-Tr and 129.2 °C for PP + Cel_B-Tr. A significant increase in the crystallinity temperature in the case of systems with modified cellulose with the *Trichoderma* enzyme can be explained by the nucleating effect of nanoparticles of this type of filler. According to Zanjanijam et al. [102], the increase in the crystallization temperature in composite systems may be caused by a reduction in the size of the filler particles and obtaining a homogeneous dispersion in the polypropylene matrix, which ultimately leads to an improvement in interfacial adhesion between the components. Moreover, Shabani et al. [103] proved that nanoparticles can affect the crystallinity of a polymeric material by changing the speed of growth and nucleation processes, which is explained by the effect of heterogeneous nucleation. For composites with a filler modified with cellulase from *Aspergillus* sp., an increase in the temperature value by approx. 5 °C was noted for PP + Cel_B-Asp, while for the material PP + Cel_A-Asp, a slight decrease in this T_c value by approx. 2 °C was observed when compared to composites containing native cellulose.

The tests of differential scanning calorimetry showed comparable values of the melting point for all composite systems, which are from approx. 162–166 °C.

The next stage of calorimetric tests was the determination of phase conversion curves for composites (Figure 8), on the basis of which the half-times for the crystallization process of composite systems were determined (Table 6).

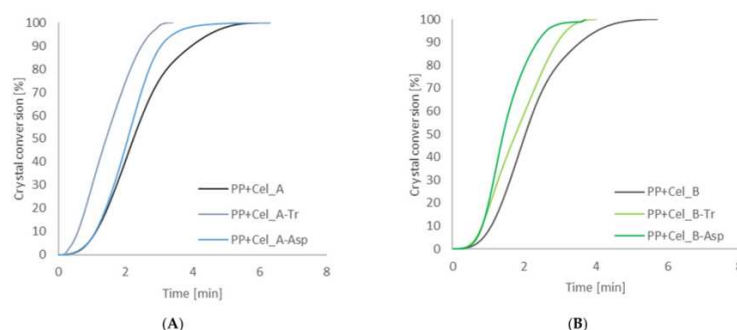


Figure 8. The crystal conversion of composites with PP matrix and unmodified and modified cellulose Cel_A (A) and unmodified and modified cellulose Cel_B (B).

Table 6. The results of the differential scanning calorimetry and the polarizing interference microscopy for materials with PP matrix and cellulose fillers (n.d.—not determined).

Sample	Half-Time of Crystallization (min)	Temperature of Crystallization (°C)	Degree of Crystallinity (%)	Induction Time (min)	Transcrystalline Layer Growth Rate (μm/min)
PP	2.7	113.3	39	n.d.	n.d.
PP + Cel_A	2.2	122.5	20	5	2.2
PP + Cel_A-Tr	1.4	128.2	20	3	2.8
PP + Cel_A-Asp	2.1	120.3	21	11	1.2
PP + Cel_B	2.0	122.1	22	13	1.5
PP + Cel_B-Tr	1.4	129.2	25	3	3.2
PP + Cel_B-Asp	1.8	127.6	20	3	2.4

The analysis of the obtained results showed that the action of specific cellulases on cellulose material, and consequently obtaining a filler with appropriate dispersion and morphological properties, have a significant impact on changes in the course of phase conversion curves of composite systems. The enzymatic treatment of the filler resulted in higher values of the degree of phase conversion and lower values of the half-times of the polypropylene matrix crystallization process in the presence of enzymatically modified fillers than in the case of composites with native cellulose. The most significant effect of enzymatic hydrolysis on cellulose material was observed with the use of cellulases from the microorganism *Trichoderma* in both systems, in which a clear reduction of crystallization half-times to the level of approx. 1.4 min was found. In the case of composite systems with a filler obtained after modification with cellulolytic enzyme from *Aspergillus* sp., a slight decrease in the value of crystallization half-times was noted compared to composite systems with native cellulose. However, in the case of celluloses modified with this type of enzyme, a shorter half-time of crystallization for Cel_B-Asp cellulose can be noticed. Moreover, the performed calorimetric tests allowed us to determine the value of the degree of crystallization of the polypropylene matrix and composites with native celluloses and with an enzymatically modified filler. The pure polymer matrix was characterized by a crystallinity degree value equal to 39%. The addition of cellulose fillers not subjected to enzymatic modification reactions and after the bioconversion process caused a significant decrease in the value of the degree of crystallization, obtaining comparable values for each of the systems, ranging from 20 to 25%.

On the basis of the obtained results, it can be concluded that the enzymatic treatment of the cellulose material is responsible for increasing the nucleic activity of the filler surface

in the polypropylene matrix. However, it was shown that only in the case of enzymatic hydrolysis with the use of cellulolytic enzymes from the microorganism of the genus *Trichoderma* was a significant increase in nucleating activity obtained, which is manifested by an increase in the value of the degree of crystallinity, degree of phase conversion and reduction of half-times of crystallization. This can be explained by the fact that the action of the *Trichoderma* enzyme resulted in the production of a cellulose filler with a nanometric particle size, which is characterized by a much larger specific surface, which in turn causes a greater interaction at the interface with the polymer matrix. In the works [104,105], it can also be noticed that nanofillers are characterized by higher nucleating activity compared to micrometric fillers.

3.2.3. Examination of the Morphology of Composite Materials by Microscopy with a Heating Attachment

Microscopic tests with a heating attachment were carried out in order to observe the phenomena at the interface in composite systems containing various types of cellulose fillers. The main goal was to analyze the influence of the enzymatic hydrolysis reactions on the process of shaping the crystal structure of the polymer matrix.

Figures 9 and 10 illustrate the isothermal crystallization process of cellulose composites.

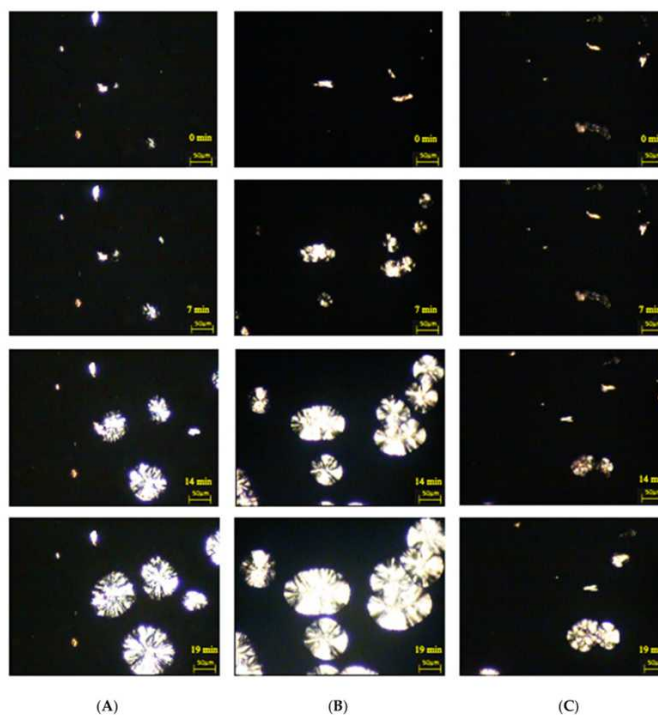


Figure 9. Microscopic images of the stages of nucleation processes and the increase in the crystal structure of isotactic polypropylene matrix (136 °C) in the presence of cellulose fillers: (A) PP + Cel_A, (B) PP + Cel_A-Tr, (C) PP + Cel_A-Asp.

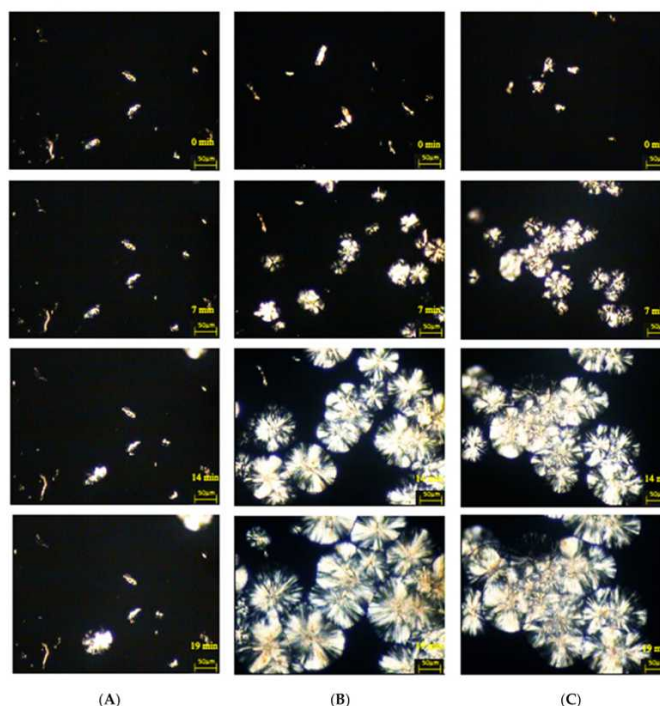


Figure 10. Microscopic images of the stages of nucleation processes and the increase in the crystal structure of isotactic polypropylene matrix (136 °C) in the presence of cellulose fillers: (A) PP + Cel_B, (B) PP + Cel_B-Tr, (C) PP + Cel_B-Asp.

All microscopic photos show composite systems that are characterized by the ability to form transcrystalline structures at the polymer–cellulose filler interface, albeit with different effectiveness of their formation. The nucleation ability of certain fillers is extremely high so that subsequent crystal growth is normal to the filler until the growing front is impeded by the growth of spherulites nucleated in the bulk. Thus, a columnar crystalline layer is known as a transcrystalline structure. It can be concluded that the effectiveness of the process of the formation of transcrystalline structures is influenced by the type of cellulose filler used.

In order to determine the nucleation capacity, kinetic parameters were determined: the time of induction of crystallization and the growth rate of TCL structures, which are presented in Table 6. In the case of composite materials containing nanocellulose after treatment with cellulase from the microorganism of the genus *Trichoderma* characterized by the shortest induction times (3 min), significantly higher values were found in the growth rate of the spherulitic structure both for the PP + Cel_A-Tr sample (2.8 $\mu\text{m}/\text{min}$) and for the PP + Cel_B-Tr material (3.2 $\mu\text{m}/\text{min}$). Moreover, when cellulose treatment with the cellulolytic enzyme from *Aspergillus* sp. was used, a significant deterioration in the ability to form transcrystalline structures on the filler surface for PP + Cel_A-Asp (1.2 $\mu\text{m}/\text{min}$) and an increase in induction time (11 min) were noted. For the Cel_B-Asp material, comparable values of the induction time (3 min) for composites with nanofillers after modification with

the cellulolytic enzyme of *Trichoderma reesei* and an increase in the rate of formation of TCL structures (2.4 $\mu\text{m}/\text{min}$) were found. Obtaining a much lower crystallization growth rate and increasing the induction time in the case of the PP + Cel_A-Asp system may be correlated with the size of the filler particles. In the case of the Cel_A-Asp filler (as the only one), the presence of a significant number of micrometric particles (almost 50%) was found, which may significantly affect the nucleating effect in the polypropylene matrix. We also noted in our earlier work [106] that the increase in the micrometric particle content in the hybrid lignin filler is responsible for the deterioration of the nucleation capacity in the polypropylene matrix. This can be explained by the smaller specific surface, which in turn reduces the nucleation activity.

The formation of transcrystalline structures proves that there are large interactions between the polymer matrix and the filler. Based on the literature, it can be seen that carrying out chemical modifications is often responsible for reducing the ability to create TCL structures [81,107–109]. However, carrying out the enzymatic hydrolysis reaction resulted in a significant increase in nucleating activity, albeit mainly when using the enzymes of *Trichoderma reesei*. Moreover, the obtained results of microscopic examinations perfectly correlate with calorimetric studies, which also confirmed the highest nucleation abilities for this type of system. Obtaining high nucleation activity of the obtained cellulose fillers as a result of enzymatic treatment is extremely important from the point of view of processing processes, because it shortens the technological cycle times. In addition, the presence of transcrystalline structures, and thus high nucleation activity, also improves the strength characteristics [109,110].

3.2.4. Tests of the Strength Properties of Composite Materials

Tests of the strength properties of polypropylene composites with cellulose fillers were carried out in order to determine the influence of controlled enzymatic modification of cellulose on the strength properties of these materials. Table 7 presents the results of mechanical tests, such as: tensile strength, Young's modulus, elongation at break and impact strength for the polymer matrix and all composite systems.

Table 7. Mechanical tests for composite materials and polypropylene matrix.

Sample	Tensile Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation at Break (%)	Impact Strength (kJ/m ²)
PP	30.2 (0.18)	1.31 (0.08)	342 (21.1)	51.8 (0.89)
PP + Cel_A	31.5 (0.37)	1.75 (0.20)	18.2 (3.8)	18.4 (2.31)
PP + Cel_A-Tr	35.8 (0.20)	1.43 (0.13)	72.5 (5.6)	37.6 (1.24)
PP + Cel_A-Asp	32.4 (0.33)	1.70 (0.21)	21.6 (3.1)	20.4 (2.04)
PP + Cel_B	31.1 (0.41)	1.77 (0.19)	15.7 (3.9)	16.9 (2.75)
PP + Cel_B-Tr	36.1 (0.26)	1.46 (0.11)	69.8 (4.3)	38.1 (1.56)
PP + Cel_B-Asp	34.4 (0.23)	1.52 (0.14)	34.7 (3.6)	27.3 (1.94)

Analyzing the results obtained for the tested systems, it was found that the composite systems after the enzymatic treatment had higher values of stress at break than in the case of the polymer matrix (30.2 MPa), as well as composite materials with microcrystalline cellulose (31 MPa). Attention should be paid to obtaining higher tensile strength for systems with cellulose treated with cellulose enzymes from the microscopic fungus of the genus *Trichoderma* (approx. 36 MPa) compared to composites with filler treated with cellulase from *Aspergillus* sp. (32–34 MPa). An improvement in strength as a result of adding nanocellulose was also observed in the case of other polymer matrices, e.g., gelatin–starch [111], polyester [112], poly(butylene adipate-co-terephthalate) [113] or chitosan [114]. Moreover, improved mechanical parameters were obtained for composites containing maleated polypropylene reinforced with crystalline nanocellulose [77] and a polypropylene matrix with the addition of cellulose nanofibers in the form of a suspension with 10 wt. percentage [74].

The lowest values of Young's modulus of elasticity were characteristic for nanocomposites whose filler was modified with cellulase from *Trichoderma reesei*, at the level of approx. 1.4 GPa and slightly higher than the unfilled polymer matrix (1.3 GPa). Higher values of the modulus of elasticity were recorded for composite materials with native cellulose and with a filler after enzymatic hydrolysis with cellulase from *Aspergillus* sp. (1.52–1.77 GPa), which may be due to a higher content of the α -PP variety. Additionally, Lee et al. [115] observed that the composite of polyamide 6 with the addition of nanocellulose was characterized by a significant increase in the modulus of elasticity compared to a polyamide matrix.

The work of Liu et al. [61] showed that the tensile strength after the introduction of cellulose nanoparticles increased by almost 15% compared to a pure polypropylene matrix (approx. 28 to 33 MPa) and a reduction in impact strength (approx. 24 to 18 J/m) was found. Liungberg et al. [73] noted that chemically obtained nanocellulose, which was additionally modified by the addition of surfactants, was responsible for obtaining an increase in tensile strength (approx. 19 to 27 MPa). Moreover, in another work [77], it was noted that CNC/polypropylene composites with the addition of a compatibilizer, were characterized by greater tensile strength by 16% (approx. 37 to 41 MPa) and a greater Young's modulus by 30% (approx. 1180 to 1580 MPa) compared to the unfilled matrix. Comparing the results of mechanical tests achieved in other studies, it can be seen that the obtained polymer composites in our tests are characterized by significantly higher values of stress at break as well as modulus of elasticity. It is also worth noting that the composites in this study did not contain any compatibilizing agents, as in other studies, which confirms the high application potential. The explanation for this is that, as a result of enzymatic processes, a cellulose filler of nanometric dimensions was obtained, without micrometric particles. In addition, fillers with such dispersion characteristics of particles are responsible for the possibility of selectively shaping individual polymorphs of the polypropylene matrix, which in turn determines the final strength properties of the obtained composite systems.

An interesting aspect is that nanocomposites with cellulose nanofiller obtained as a result of an enzymatic reaction with the use of the enzyme of *Trichoderma reesei* are characterized by much higher elongation at break values (approx. 70%) than other analyzed composites (approx. 18–34%). Additionally, studies undertaken by El-Hadi [116] showed that the addition of nanometric cellulose to poly(lactic acid) resulted in a significant improvement in elongation, even up to 205%. However, Srivastava et al. [117] found that the addition of 3 wt. percentage nano-sized cellulose to polyvinyl alcohol resulted in an improvement in tensile strength, while the elongation at break was reduced. Moreover, obtaining these results may be caused by the presence of a much larger amount of the β -PP variant, the presence of which causes lower elasticity and greater deformability [118] than the polypropylene matrix, in which there is only the α -PP variant or the content of the β -PP is negligible.

Obtaining greater flexibility by composites with nanocellulose obtained by treatment with enzymes from *Trichoderma reesei* was also confirmed by impact tests. For this type of composite material, significantly higher impact toughness values were obtained, which amounted to approx. 38 kJ/m². The remaining composite materials containing micrometric as well as nanometric cellulose obtained as a result of the enzymatic reaction with *Aspergillus* sp. were characterized by a much lower impact strength at the level of approx. 17–27 kJ/m². Greater resistance to cracking under load for composite materials with filler of Cel_A-Tr and Cel_B-Tr can be explained by a higher content of nanometric particles as well as a higher content of the β -PP variety.

The conducted mechanical tests have shown that obtaining nanometric cellulose as a result of enzymatic reactions may affect the strength properties of the obtained polymer composites. However, it should be noted that only composites with the filler obtained with the use of the *Trichoderma reesei* enzyme are characterized by greater strength at break, impact strength and flexibility.

4. Conclusions

The use of a complex of cellulases obtained from a fungus of the genus *Trichoderma* turned out to be an effective method of obtaining cellulose of nanometric particles with a very low polydispersity. It should also be emphasized that for the first time, nanocellulose obtained as a result of controlled enzymatic hydrolysis of micrometric cellulose was used to produce polypropylene composites with a defined supermolecular structure, nucleation activity and strength characteristics.

The conducted XRD, DLS, FTIR and HPLC tests showed that the efficiency of cellulose bioconversion depends on the cellulolytic enzyme used. The highest efficiency of the enzymatic hydrolysis process was observed when using the enzyme complex from the microscopic fungus *Trichoderma reesei*, which was confirmed by obtaining more glucose, higher values of the degree of crystallinity and a greater amount of cellulose nanoparticles compared to the use of cellulolytic enzyme from *Aspergillus* sp. It is worth mentioning that by controlled enzymatic hydrolysis, it is possible to obtain cellulose with an amount of nanometric particles ranging from about 84% to 99% (depending on the type of micrometric cellulose used). Moreover, nanocelluloses obtained with the use of the *Trichoderma reesei* enzyme are characterized by lower polydispersity compared to materials obtained with the use of the enzyme from *Aspergillus* sp. It should be emphasized that a greater amount of nanometric fraction was obtained compared to the results described in other studies, which was a direct cause of obtaining higher strength of polypropylene composites than those described to date. However, it should be noted that obtaining a large amount of nanometric particles was responsible for obtaining a low recovery of nanocellulose, and a large amount of simple sugars. The use of enzymes with lower activity in the hydrolysis process contributed to a significant increase in the recovery of nanocellulose, although the obtained fraction of nanofillers was characterized by greater polydispersity and the presence of micrometric particles.

Physicochemical studies of composite materials have shown interesting relationships between the dispersion–morphological parameters of nanocelluloses and the supermolecular structure and mechanical properties of the obtained composites. Structural tests of polypropylene composites have shown that the type of cellulose nanofillers used has a significant impact on the generation of two polymorphs occurring in the polypropylene matrix— α and β . It turned out that the filler obtained as a result of the reaction using cellulase from *Trichoderma reesei* influenced the formation of a very large amount of the β -PP variant (about 40%) in composites. In addition, composites containing nanometric fraction fillers were characterized by a higher content of this polymorph in comparison to the systems containing micrometric cellulose.

Moreover, obtaining nanometric cellulose as a result of enzymatic hydrolysis with the use of the *Trichoderma reesei* enzyme had a significant effect on increasing the nucleation activity of the filler surface. Composites with nanocellulose were characterized by higher crystallization temperature values, higher phase conversion values and shorter induction times and crystallization half-times compared to composites containing micrometric cellulose and cellulose treated with cellulolytic enzyme from *Aspergillus* sp. It is also worth noting that nanocellulose showed high activity in the formation of transcrystalline structures at the polymer–filler interface.

The performed mechanical tests clearly prove the influence of the conducted enzymatic treatment of cellulose on the strength parameters of polymer composites. Composites containing cellulose treated with cellulase from *Trichoderma* were characterized by significantly higher tensile strength, lower Young's modulus of elasticity and higher elongation at break and toughness. The obtained results perfectly correlate with structural studies, which show that composites with the highest content of the β -PP variety are characterized by greater flexibility, which is extremely important in the context of increasing the application potential of the obtained composite materials, e.g., in thermoforming packaging techniques.

To sum up, it should be emphasized that this article describes for the first time that by selecting appropriate cellulolytic enzymes in the cellulose hydrolysis process, it is possible

to control the structure and dispersion and morphological parameters of the obtained cellulose nanofillers. In addition, the obtained cellulose nanofibers with defined parameters can be used for the production of polymer composites with a strictly defined polymorphic structure, which in turn may influence future decision making about obtaining materials with controllable properties, e.g., high flexibility, enabling the thermoforming process of packaging.

Author Contributions: Conceptualization, D.Z. and S.B.; methodology, D.Z., K.S. and S.B.; formal analysis, D.Z. and K.S.; investigation, D.Z., K.S. and A.W.; writing—original draft preparation, D.Z. and S.B.; writing—review and editing, D.Z. and S.B.; visualization, D.Z.; 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 and was funded in part by the National Science Centre, Poland (Grant number 2014/13/B/NZ9/02442).

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.

Acknowledgments: The authors would like to thank Natalia Kasproicz for help in preparation of the microscopic images.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Teeri, T.T. Crystalline cellulose degradation: New insight into the function of cellobiohydrolases. *Trends Biotechnol.* **1997**, *15*, 160–167. [\[CrossRef\]](#)
- Seddiqi, H.; Oliaei, E.; Honarkar, H.; Jin, J.; Geonzon, L.C.; Bacabac, R.G.; Klein-Nulend, J. Cellulose and its derivatives: Towards biomedical applications. *Cellulose* **2021**, *28*, 1893–1931. [\[CrossRef\]](#)
- Phanthong, P.; Reubroycharoen, P.; Hao, X.; Xu, G.; Abudula, A.; Guan, G. Nanocellulose: Extraction and application. *CRC* **2018**, *1*, 32–43. [\[CrossRef\]](#)
- Lin, N.; Dufresne, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. *Eur. Polym. J.* **2014**, *59*, 302–325. [\[CrossRef\]](#)
- Martelli-Tosi, M.; Masson, M.M.; Silva, N.C.; Esposto, B.S.; Barros, T.T.; Assis, O.B.G.; Tapia-Blácido, D.R. Soybean straw nanocellulose produced by enzymatic or acid treatment as a reinforcing filler in soy protein isolate films. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *198*, 61–68. [\[CrossRef\]](#)
- Hao, W.; Wang, M.; Zhou, F.; Luo, H.; Xie, X.; Luo, F.; Cha, R. A review on nanocellulose as a lightweight filler of polyolefin composites. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *243*, 116466. [\[CrossRef\]](#)
- Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5438–5466. [\[CrossRef\]](#)
- Moon, R.J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3941–3994. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Sharma, A.; Thakur, M.; Bhattacharya, M.; Mandal, T.; Goswami, S. Commercial Application of Cellulose Nano-composites—A review. *Biotechnol. Rep.* **2019**, *21*, e00316. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Filho, A.S.; Parveen, S.; Rana, S.; Vanderlei, R.; Figueiro, R. Micro-structure and mechanical properties of microcrystalline cellulose-sisal fiber reinforced cementitious composites developed using cetyltrimethylammonium bromide as the dispersing agent. *Cellulose* **2021**, *28*, 1663–1686. [\[CrossRef\]](#)
- Omran, A.A.B.; Mohammed, A.A.B.A.; Sapuan, S.M.; Ilyas, R.A.; Asyraf, M.R.M.; Rahimian Koloor, S.S.; Petrú, M. Micro-and Nanocellulose in Polymer Composite Materials: A Review. *Polymers* **2021**, *13*, 231. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Lengowski, E.C.; Júnior, E.A.B.; Simon, L.; De Muñiz, G.I.B.; De Andrade, A.S.; Nisgoski, S.; Klock, U. Different degree of fibrillation: Strategy to reduce permeability in nanocellulose-starch films. *Cellulose* **2020**, *27*, 10855–10872. [\[CrossRef\]](#)
- ISO—International Organization for Standardization. *ISO/TS 20477:2017 Nanotechnologies—Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial*; ISO: Geneva, Switzerland, 2017.
- Mihaela, D.; Nicoleta, A.; Ghiurea, M.; Ilie, C.; Radovici, C.; Doina, M. Properties of Polymer Composites with Cellulose Microfibrils. *Adv. Compos. Mater.—Ecodesign Anal.* **2011**, *5*, 103–122. [\[CrossRef\]](#)
- Wang, N.; Ding, E.; Cheng, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer* **2007**, *48*, 3486–3493. [\[CrossRef\]](#)

16. Man, Z.; Muhammad, N.; Sarwono, A.; Azmi Bustam, M.; Vignesh Kumar, M.; Rafiq, S. Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquids. *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 726–731. [\[CrossRef\]](#)
17. Johar, N.; Ahmad, I.; Dufresne, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Ind. Crops Prod.* **2012**, *37*, 93–99. [\[CrossRef\]](#)
18. Maiti, S.; Jayaramudu, J.; Das, K.; Reddy, S.M.; Sadiku, R.; Ray, S.S.; Liu, D. Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *98*, 562–567. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
19. Lindman, B.; Karlström, G.; Stigsson, L. On the mechanism of dissolution of cellulose. *J. Mol. Liq.* **2010**, *156*, 76–81. [\[CrossRef\]](#)
20. Lee, H.V.; Hamid, S.B.A.; Zain, S.K. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: Structure and chemical process. *Sci. World J.* **2014**, *2014*, 631013. [\[CrossRef\]](#)
21. El Seoud, O.A.; Koschella, A.; Fidale, L.C.; Dorn, S.; Heinze, T. Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: A window of opportunities. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2629–2647. [\[CrossRef\]](#)
22. Abdul Khalil, H.P.S.; Bhat, A.H.; Ireana Yusra, A.F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 963–979. [\[CrossRef\]](#)
23. Abdul Khalil, H.P.S.; Davoudpour, Y.; Islam, M.N.; Mustapha, A.; Sudesh, K.; Dungani, R.; Jawaid, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *99*, 649–665. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
24. Siró, I.; Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose* **2010**, *17*, 459–494. [\[CrossRef\]](#)
25. Yeh, A.I.; Huang, Y.-C.; Chen, S.H. Effect of particle size on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *79*, 192–199. [\[CrossRef\]](#)
26. Chen, X.Q.; Deng, X.Y.; Shen, W.H.; Jia, M.Y. Preparation and characterization of the spherical nanosized cellulose by the enzymatic hydrolysis of pulp fibers. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *181*, 879–884. [\[CrossRef\]](#)
27. Wang, X.; Cheng, S.; Li, Z.; Men, Y.; Wu, J. Impacts of Cellulase and Amylase on Enzymatic Hydrolysis and Methane Production in the Anaerobic Digestion of Corn Straw. *Sustainability* **2020**, *12*, 5453. [\[CrossRef\]](#)
28. Salimi, S.; Sotudeh-Gharebagh, R.; Zarghami, R.; Chan, S.Y.; Yuen, K.H. Production of nanocellulose and its applications in drug delivery: A critical review. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 15800–15827. [\[CrossRef\]](#)
29. Mokkena, T.C.; John, M.J. Cellulose nanomaterials: New generation materials for solving global issues. *Cellulose* **2020**, *27*, 1149–1194. [\[CrossRef\]](#)
30. Tibolla, H.; Pelissari, F.M.; Rodrigues, M.L.; Menegalli, F.C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by enzymatic treatment: Study of process conditions. *Ind. Crops. Prod.* **2017**, *95*, 664–674. [\[CrossRef\]](#)
31. Hu, J.; Arantes, V.; Pribowo, A.; Saddler, J.N. The synergistic action of accessory enzymes enhances the hydrolytic potential of a “cellulase mixture” but is highly substrate specific. *Biotechnol. Biofuels* **2013**, *6*, 112. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
32. Albornoz-Palma, G.; Ching, D.; Valerio, O.; Mendonça, R.T.; Pereira, M. Effect of lignin and hemicellulose on the properties of lignocellulose nanofibril suspensions. *Cellulose* **2020**, *27*, 10631–10647. [\[CrossRef\]](#)
33. Arantes, V.; Dias, I.K.R.; Berto, G.L.; Pereira, B.; Marotti, B.S.; Nogueira, C.E.O. The current status of the enzyme-mediated isolation and functionalization of nanocelluloses: Production, properties, techno-economics, and opportunities. *Cellulose* **2020**, *27*, 10571–10630. [\[CrossRef\]](#)
34. Roth, J.C.G.; Hoeltz, M.; Benitez, L.B. Current approaches and trends in the production of microbial cellulases using residual lignocellulosic biomass: A bibliometric analysis of the last 10 years. *Arch. Microbiol.* **2020**, *202*, 935–951. [\[CrossRef\]](#)
35. Jaiswal, A.K.; Kumar, V.; Khakalo, A.; Lahtinen, P.; Solin, K.; Pere, J.; Toivakka, M. Rheological behavior of high consistency enzymatically fibrillated cellulose suspensions. *Cellulose* **2021**, *28*, 2087–2104. [\[CrossRef\]](#)
36. Michelin, M.; Gomes, D.G.; Romani, A.; Polizeli, M.d.L.T.M.; Teixeira, J.A. Nanocellulose Production: Exploring the Enzymatic Route and Residues of Pulp and Paper Industry. *Molecules* **2020**, *25*, 3411. [\[CrossRef\]](#)
37. Chen, X.Q.; Pang, G.X.; Shen, W.H.; Tong, X.; Jia, M.Y. Preparation and characterization of the ribbon-like cellulose nanocrystals by the cellulase enzymolysis of cotton pulp fibers. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *207*, 713–719. [\[CrossRef\]](#)
38. Tong, X.; Shen, W.; Chen, X.; Jia, M.; Roux, J.C. Preparation and mechanism analysis of morphology-controlled cellulose nanocrystals via compound enzymatic hydrolysis of eucalyptus pulp. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 1–11. [\[CrossRef\]](#)
39. Szentner, K.; Waśkiewicz, A.; Kaźmierczak, S.; Wojciechowicz, T.; Goliński, P.; Lewandowska, E.; Wasielewski, O. Enzymatic hydrolysis of cellulose using extracts from insects. *Carbohydr. Res.* **2019**, *485*, 107811. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
40. Imai, M.; Horikawa, Y.; Kiyoto, S.; Imai, T.; Sugiyama, J. Structural changes in sugarcane bagasse cellulose caused by enzymatic hydrolysis. *J. Wood Sci.* **2020**, *66*, 11. [\[CrossRef\]](#)
41. Borysiak, S. Influence of wood mercerization on the crystallization of polypropylene in wood/PP composites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *109*, 595–603. [\[CrossRef\]](#)
42. Borysiak, S. Influence of cellulose polymorphs on the polypropylene crystallization. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *113*, 281–289. [\[CrossRef\]](#)
43. Borysiak, S.; Grzabka-Zasadzińska, A. Influence of the polymorphism of cellulose on the formation of nanocrystals and their application in chitosan/nanocellulose composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 42864–42873. [\[CrossRef\]](#)
44. Grzabka-Zasadzińska, A.; Smulek, W.; Kaczorek, E.; Borysiak, S. Chitosan biocomposites with enzymatically produced nanocrystalline cellulose. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, 448–456. [\[CrossRef\]](#)

45. Zhu, J.Y.; Sabo, R.; Luo, X.L. Integrated Production of NanoFibrillated Cellulose and Cellulosic Biofuel (Ethanol) by Enzymatic Fractionation of Wood Fibers. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1339–1344. [\[CrossRef\]](#)
46. Yarbrough, J.M.; Zhang, R.; Mittal, A.; Vander Wall, T.; Bomble, Y.J.; Decker, S.R.; Ciesielski, P.N. Multifunctional Cellulolytic Enzymes Outperform Processive Fungal Cellulases for Coproduction of Nanocellulose and Biofuels. *ACS Nano* **2017**, *11*, 3101–3109. [\[CrossRef\]](#)
47. Kumar, P.; Barrett, D.M.; Delwiche, M.J.; Stroeve, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 3713–3729. [\[CrossRef\]](#)
48. Ribeiro, R.S.A.; Pohlmann, B.C.; Calado, V.; Bojorge, N.; Pereira, N. Production of nanocellulose by enzymatic hydrolysis: Trends and challenges. *Eng. Life Sci.* **2019**, *19*, 279–291. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
49. Paukszt, 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*, 2747–2767. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
50. Naghmouchi, I.; Espinach, F.X.; Mutjé, P.; Boufi, S. Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties. *Mater. Des.* **2015**, *65*, 454–461. [\[CrossRef\]](#)
51. Sozen, E.; Aydemir, D.; Zor, M. The Effects of Lignocellulosic Fillers on Mechanical, Morphological and Thermal Properties of Wood Polymer Composites. *Drv. Ind.* **2017**, *68*, 195–204. [\[CrossRef\]](#)
52. Borysiak, S.; Grzabka-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. [\[CrossRef\]](#)
53. Erdogan, S.; Huner, U. Physical and Mechanical Properties of PP Composites based on Different Types of Lignocellulosic Fillers. *J. Wuhan Univ. Technol.—Mater. Sci. Edit.* **2018**, *33*, 1298–1307. [\[CrossRef\]](#)
54. Merijs-Meri, R.; Zicans, J.; Ivanova, T.; Bochkov, I.; Varkale, M.; Franciszczak, P.; Bledzki, A.K.; Danilovas, P.P.; Gravitis, J.; Rubenis, K.; et al. Development and Characterization of Grain Husks Derived Lignocellulose Filler Containing Polypropylene Composites. *Polym. Eng. Sci.* **2019**, *59*, 2467–2473. [\[CrossRef\]](#)
55. Kufel, A.; Kuciel, S. Hybrid Composites Based on Polypropylene with Basalt/Hazelnut Shell Fillers: The Influence of Temperature, Thermal Aging, and Water Absorption on Mechanical Properties. *Polymers* **2020**, *12*, 18. [\[CrossRef\]](#)
56. Spoljaric, S.; Genovese, A.; Shanks, R.A. Polypropylene–microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2009**, *40*, 791–799. [\[CrossRef\]](#)
57. Ratnakumar, A.; Rathnayake, W.S.M.; Karunanayake, L.; Samarasekara, A.M.P.B.; Amarasinghe, D.A.S. Microcrystalline Cellulose as Reinforcing Agents for Polypropylene Composites. *Trop. Agric. Res.* **2020**, *31*, 106–114. [\[CrossRef\]](#)
58. Sergi, C.; Sbardella, F.; Lilli, M.; Tirillò, J.; Calzolari, A.; Sarasini, F. Hybrid Cellulose–Basalt Polypropylene Composites with Enhanced Compatibility: The Role of Coupling Agent. *Molecules* **2020**, *25*, 4384. [\[CrossRef\]](#)
59. Liu, J.-C.; Martin, D.J.; Moon, R.J.; Youngblood, J.P. Enhanced thermal stability of biomedical thermoplastic polyurethane with the addition of cellulose nanocrystals. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41970. [\[CrossRef\]](#)
60. Ferreira, F.; Pinheiro, I.; de Souza, S.; Mei, L.; Lona, L. Polymer Composites Reinforced with Natural Fibers and Nanocellulose in the Automotive Industry: A Short Review. *J. Compos. Sci.* **2019**, *3*, 51. [\[CrossRef\]](#)
61. Liu, Y.; Zhang, S.; Wang, X.; Pan, Y.; Zhang, F.; Huang, J. Mechanical and aging resistance properties of polypropylene (PP) reinforced with nanocellulose/attapulgite composites (NCC/AT). *Compos. Interfaces* **2019**, *27*, 73–85. [\[CrossRef\]](#)
62. Wang, J.; Liu, X.; Jin, T.; He, H.; Liu, L. Preparation of nanocellulose and its potential in reinforced composites: A review. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2019**, *30*, 919–946. [\[CrossRef\]](#)
63. Nozaki, A.P.M.; Lona, L.M.F. Comparison between cellulose nanocrystal and microfibrillated cellulose as reinforcement of poly(vinyl acetate) composites obtained by either in situ emulsion polymerization or a simple mixing technique. *Cellulose* **2021**, *28*, 2273–2286. [\[CrossRef\]](#)
64. Kurihara, T.; Isogai, A. Mechanism of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril film reinforcement with poly(acrylamide). *Cellulose* **2015**, *22*, 2607–2617. [\[CrossRef\]](#)
65. Tang, H.; Butchosa, N.; Zhou, Q. A transparent, hazy, and strong macroscopic ribbon of oriented cellulose nanofibrils bearing poly(ethylene glycol). *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2070–2076. [\[CrossRef\]](#)
66. Larsson, P.A.; Berglund, L.A.; Wågberg, L. Ductile All-Cellulose Nanocomposite Films Fabricated from Core-Shell Structured Cellulose Nanofibrils. *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 2218–2223. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
67. Nasser, R.; Mohammadi, N. Starch-based nanocomposites: A comparative performance study of cellulose whiskers and starch nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *106*, 432–439. [\[CrossRef\]](#)
68. Yano, H.; Sugiyama, J.; Nakagaito, A.; Nogi, M.; Matsuura, T.; Hikita, M.; Handa, K. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 153–155. [\[CrossRef\]](#)
69. Song, Z.; Xiao, H.; Zhao, Y. Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *111*, 442–448. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
70. Almasi, H.; Ghanbarzadeh, B.; Dehghannya, J.; Entezami, A.A.; Asl, A.K. Novel nanocomposites based on fatty acid modified cellulose nanofibers/poly(lactic acid): Morphological and physical properties. *Food Packag. Shelf Life* **2015**, *5*, 21–31. [\[CrossRef\]](#)
71. Kiziltas, E.E.; Kiziltas, A.; Bollin, S.C.; Gardner, D.J. Preparation and characterization of transparent PMMA-cellulose-based nanocomposites. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *27*, 381–389. [\[CrossRef\]](#)

72. Abitbol, T.; Rivkin, A.; Cao, Y.; Nevo, Y.; Abraham, E.; Ben-Shalom, T.; Lapidot, S.; Shoseyov, O. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2016**, *39*, 76–88. [\[CrossRef\]](#)
73. Ljungberg, N.; Cavaillé, J.Y.; Heux, L. Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. *Polymer* **2006**, *47*, 6285–6292. [\[CrossRef\]](#)
74. Yang, H.-S.; Gardner, D.J.; Nader, J.W. Characteristic impact resistance model analysis of cellulose nanofibril-filled polypropylene composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42*, 2028–2035. [\[CrossRef\]](#)
75. Agarwal, U.P.; Sabo, R.; Reiner, R.S.; Clemons, C.M.; Rudie, A.W. Spatially Resolved Characterization of Cellulose Nanocrystal–Polypropylene Composite by Confocal Raman Microscopy. *Appl. Spectrosc.* **2012**, *66*, 750–756. [\[CrossRef\]](#)
76. Pandey, J.K.; Lee, H.T.; Takagi, H.; Ahn, S.H.; Saini, D.R.; Misra, M. Dispersion of Nanocellulose (NC) in Polypropylene (PP) and Polyethylene (PE) Matrix. In *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2014; pp. 179–189.
77. Sojoudiasli, H.; Heuzey, M.-C.; Carreau, P.J. Mechanical and morphological properties of cellulose nanocrystal-polypropylene composites. *Polym. Compos.* **2017**, *39*, 3605–3617. [\[CrossRef\]](#)
78. Hindeleh, A.M.; Johnson, D.J. The resolution of multipeak data in fibre science. *J. Phys. D Appl. Phys.* **1971**, *4*, 259–263. [\[CrossRef\]](#)
79. Rabiej, S. A comparison of two X-ray diffraction procedures for crystallinity determination. *Eur. Polym. J.* **1991**, *27*, 947–954. [\[CrossRef\]](#)
80. Turner-Jones, A.; Aizlewood, A.; Beckett, D.R. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Macromol. Chem. Phys.* **1964**, *75*, 134–158. [\[CrossRef\]](#)
81. 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. [\[CrossRef\]](#)
82. Van Wyk, J.P.H.; Mohulatsi, M. Biodegradation of Waste Cellulose. *J. Polym. Environ.* **2003**, *11*, 23–28. [\[CrossRef\]](#)
83. Taherzadeh, M.; Karimi, K. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9*, 1621–1651. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
84. Cologna, N.M.D.; Gómez-Mendoza, D.P.; Zanoelo, F.F.; Giannesi, G.C.; Guimarães, N.C.A.; Moreira, L.R.S.; Filho, E.X.F.; Ricart, C.A.O. Exploring Trichoderma and Aspergillus secretomes: Proteomics approaches for the identification of enzymes of biotechnological interest. *Enzyme Microb. Technol.* **2018**, *109*, 1–10. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
85. Liu, Y.; Hu, H. X-ray diffraction study of bamboo fibers treated with NaOH. *Fibers Polym.* **2008**, *9*, 735–739. [\[CrossRef\]](#)
86. French, A.D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* **2014**, *21*, 885–896. [\[CrossRef\]](#)
87. Dimarogona, M.; Topakas, E.; Christakopoulos, P. Cellulose degradation by oxidative enzymes. *Comput. Struct. Biotechnol. J.* **2012**, *2*, e201209015. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
88. Dashtban, M.; Schrafth, H.; Qin, W. Fungal bioconversion of lignocellulosic residues: opportunities & perspectives. *Int. J. Biol. Sci.* **2009**, *5*, 578–595. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
89. Wang, H.; Squina, F.; Segato, F.; Mort, A.; Lee, D.; Pappan, K.; Prade, R. High-temperature enzymatic breakdown of cellulose. *Appl. Environ. Microbiol.* **2011**, *77*, 5199–5206. [\[CrossRef\]](#)
90. Langston, J.A.; Shaghasi, T.; Abbate, E.; Xu, F.; Vlasenko, E.; Sweeney, M.D. Oxidoreductive cellulose depolymerization by the enzymes cellobiose dehydrogenase and glycoside hydrolase 61. *Appl. Environ. Microbiol.* **2011**, *77*, 7007–7015. [\[CrossRef\]](#)
91. Houfani, A.A.; Anders, N.; Spiess, A.C.; Baldrian, P.; Benallaoua, S. Insights from enzymatic degradation of cellulose and hemicellulose to fermentable sugars—A review. *Biomass Bioenerg.* **2020**, *134*, 105481. [\[CrossRef\]](#)
92. Pirich, C.L.; Picheth, G.F.; Fontes, A.M.; Delgado-Aguilar, M.; Ramos, L.P. Disruptive enzyme-based strategies to isolate nanocelluloses: A review. *Cellulose* **2020**, *27*, 5457–5475. [\[CrossRef\]](#)
93. Bhattacharjee, S. DLS and zeta potential—What they are and what they are not? *JCREEC* **2016**, *235*, 337–351. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
94. Ribeiro, R.S.A.; Bojorge, N.; Junior, N.P. Statistical analysis of the crystallinity index of nanocellulose produced from Kraft pulp via controlled enzymatic hydrolysis. *Biotechnol. Appl. Biochem.* **2020**, *67*, 366–374. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
95. Beltramo, F.; Roncero, M.B.; Torres, A.L.; Vidal, T.; Valls, C. Optimization of sulfuric acid hydrolysis conditions for preparation of nanocrystalline cellulose from enzymatically pretreated fibers. *Cellulose* **2016**, *23*, 1777–1789. [\[CrossRef\]](#)
96. Cao, Y.; Tan, H. Structural characterization of cellulose with enzymatic treatment. *J. Mol. Struct.* **2004**, *705*, 189–193. [\[CrossRef\]](#)
97. Zhibankov, R.G.; Firsov, S.P.; Buslov, D.K.; Nikonenko, N.A.; Marchewka, M.K.; Ratajczak, H. Structural physico-chemistry of cellulose macromolecules. Vibrational spectra and structure of cellulose. *J. Mol. Struct.* **2002**, *614*, 117–125. [\[CrossRef\]](#)
98. Mazzanti, V.; Mollica, F. A Review of Wood Polymer Composites Rheology and Its Implications for Processing. *Polymers* **2020**, *12*, 2304. [\[CrossRef\]](#)
99. Santi, C.R.; Hage, E.; Vlachopoulos, J.; Correa, C.A. Rheology and processing of HDPE/wood flour composites. *Int. Polym. Process.* **2009**, *24*, 346–353. [\[CrossRef\]](#)
100. Hristov, V.; Vlachopoulos, J. Effects of polymer molecular weight and filler particle size on flow behavior of wood polymer composites. *Polym. Compos.* **2008**, *29*, 831–839. [\[CrossRef\]](#)
101. Bose, S.; Mahanwar, P.A. Effect of particle size of filler on properties of nylon-6. *J. Miner. Mater. Char. Eng.* **2004**, *3*, 23–31. [\[CrossRef\]](#)
102. Zanjanijam, A.R.; Hakim, S.; Azizi, H. Morphological, dynamic mechanical, rheological and impact strength properties of the PP/PVB blends: The effect of waste PVB as a toughener. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 44673–44686. [\[CrossRef\]](#)

103. Shabani, A.; Babaei, A.; Zanjani, A.R.; Ramezani, M.; Haji Abdolrasouli, M. Investigating the mechanical, morphological, and thermal behavior of PA-6/SAN/MWCNT blends: Application of Taguchi experimental design. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, 4753–4762. [\[CrossRef\]](#)
104. Kose, R.; Kondo, T. Size effects of cellulose nanofibers for enhancing the crystallization of poly (lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 1200–1205. [\[CrossRef\]](#)
105. Xu, J.; Manepalli, P.H.; Zhu, L.; Narayan-Sarathy, S.; Alavi, S. Morphological, barrier and mechanical properties of films from poly (butylene succinate) reinforced with nanocrystalline cellulose and chitin whiskers using melt extrusion. *J. Polym. Res.* **2019**, *26*, 188. [\[CrossRef\]](#)
106. Borysiak, S.; Klapiszewski, L.; Bula, K.; Jesionowski, T. Nucleation ability of advanced functional silica/lignin hybrid fillers in polypropylene composites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, *126*, 251–262. [\[CrossRef\]](#)
107. Lenes, M.; Gregersen, O.W. Effect of surface chemistry and topography of sulphite fibres on the transcrystallinity of polypropylene. *Cellulose* **2006**, *13*, 345–355. [\[CrossRef\]](#)
108. Lee, B.G.; Lee, S.; Via, B.K. 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. [\[CrossRef\]](#)
109. 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. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
110. Liang, J.; Xu, Y.; Wei, Z.; Song, P.; Chen, G.; Zhang, W. Mechanical properties, crystallization and melting behaviors of carbon fiber-reinforced PA6 composites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *115*, 209–218. [\[CrossRef\]](#)
111. Noorbakhsh-Soltani, S.M.; Zerafat, M.M.; Sabbaghi, S. A comparative study of gelatin and starch-based nano-composite films modified by nano-cellulose and chitosan for food packaging applications. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *189*, 48–55. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
112. Chirayil, C.J.; Mathew, L.; Hassan, P.A.; Mozetic, M.; Thomas, S. Rheological behaviour of nanocellulose reinforced unsaturated polyester nanocomposites. *Int. J. Biol. Macromol.* **2014**, *69*, 274–281. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
113. De Souza, A.G.; de Lima, G.F.; Colombo, R.; Rosa, D.S. A new approach for the use of anionic surfactants: Nanocellulose modification and development of biodegradable nanocomposites. *Cellulose* **2020**, *27*, 5707–5728. [\[CrossRef\]](#)
114. Dehnad, D.; Emam-Djomeh, Z.; Mirzaei, H.; Jafari, S.M.; Dadashi, S. Optimization of physical and mechanical properties for chitosan-nanocellulose biocomposites. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *105*, 222–228. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
115. Lee, J.A.; Yoon, M.J.; Lee, E.S.; Lim, D.Y.; Kim, K.Y. Preparation and characterization of cellulose nanofibers (CNFs) from microcrystalline cellulose (MCC) and CNF/polyamide 6 composites. *Macromol. Res.* **2014**, *22*, 738–745. [\[CrossRef\]](#)
116. El-Hadi, A.M. Increase the elongation at break of poly (lactic acid) composites for use in food packaging films. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 46767. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
117. Srivastava, K.; Dixit, S.; Pal, D.; Mishra, P.; Srivastava, P.; Srivastava, N.; Hashem, A.; Alqarawi, A.A.; Abd Allah, E.F. Effect of nanocellulose on mechanical and barrier properties of PVA-banana pseudostem fiber composite films. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, *21*, 101312. [\[CrossRef\]](#)
118. Jacoby, P.; Bersted, B.H.; Kissel, W.J.; Smith, C.E. Studies on the β -crystalline form of isotactic polypropylene. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1986**, *24*, 461–491. [\[CrossRef\]](#)

PUBLIKACJA P2

Zielińska Daria, Rydzkowski Tomasz, Thakur Vijay Kumar, Borysiak Sławomir

Enzymatic engineering of nanometric cellulose for sustainable polypropylene nanocomposites

Industrial Crops and Products, 2021, 161, 113188-1 – 113188-11

IF (2021): 6,449 | P_{MEIN}: 200

PUBLIKACJA P3

Zielińska Daria, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, Bula Karol, Jesionowski Teofil,
Borysiak Sławomir

*TiO₂/nanocellulose hybrids as functional additives for advanced polypropylene
nanocomposites*

Industrial Crops and Products, 2022, 176, 114314-1 – 114314-17

IF (2022): 5,900 | P_{MEiN}: 200

PUBLIKACJA P4

Zielińska Daria, Skrzypczak[†] Andrzej, Peplińska Barbara, Borysiak Sławomir

Nanocellulose-based polimer composites functionalized with new gemini ionic liquids

International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(24), 15807-1 – 15807-21

IF (2022): 5,600 | P_{MEIN}: 140



Article

Nanocellulose-Based Polymer Composites Functionalized with New Gemini Ionic Liquids

Daria Zielińska ¹, Andrzej Skrzypczak ¹, Barbara Peplińska ² and Sławomir Borysiak ^{1,*}

¹ Institute of Chemical Technology and Engineering, Poznań University of Technology, Berdychowo 4, PL-60965 Poznań, Poland

² NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University, PL-61614 Poznań, Poland

* Correspondence: slawomir.borysiak@put.poznan.pl; Tel.: +48-616-653-549

Abstract: The manuscript discusses the application of dimeric imidazolium ionic liquids with an aliphatic linker of different lengths, constituting a new class of compounds called gemini, for the modification of renewable materials. This innovative functionalization with the use of ionic liquids made it possible to obtain polymer composite nanomaterials with renewable fillers, which will reduce the consumption of petroleum-based raw materials and also be directly related to the reduction of energy intensity. Renewable filler in the form of nanocellulose modified with ionic liquids, as well as polymer composites with such filler obtained by extrusion and injection molding techniques, were subjected to detailed characterization using techniques like: X-ray diffraction (XRD), Fourier transform spectroscopy (FTIR), dispersion studies (DLS), morphological analysis (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), hot-stage polarized light microscopy and characterization of mechanical properties. The use of innovative dimeric ionic liquids proved to be an effective method to carry out efficient functionalization of cellulose. This provided a stable space structure between polysaccharide particles, limiting aggregate formation. It was shown that chemical modification with ionic liquids has a significant effect on the nucleation activity of cellulose fillers and the formation of the supermolecular structure of the polymer matrix, which consequently allowed to obtain polymer composites with excellent strength characteristics and increased flexibility, which will allow to increase their application potential. Innovative ionic liquids have contributed to obtaining green nanomaterials with excellent functional properties, which have not been described in the literature so far.

Keywords: nanocellulose; polysaccharide; cellulolytic enzymes; synthesis; gemini; dimeric imidazolium ionic liquids; functionalization; nanocomposites; structure; mechanical properties



Citation: Zielińska, D.; Skrzypczak, A.; Peplińska, B.; Borysiak, S. Nanocellulose-Based Polymer Composites Functionalized with New Gemini Ionic Liquids. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 15807. <https://doi.org/10.3390/ijms232415807>

Academic Editors: Senentxu Lanceros-Mendez, Carlos Miguel Costa and Daniela M. Correia

Received: 17 November 2022

Accepted: 10 December 2022

Published: 13 December 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

Polymer composites containing renewable lignocellulosic fillers are becoming increasingly popular due to their very good mechanical properties [1,2], low density or biodegradability [3]. The presented advantages make this type of material an alternative to commonly used engineering composites obtained from petroleum-based raw materials in many fields, such as the automotive, construction and packaging industries. Today, the requirement for environmentally friendly products is not only a consequence of numerous legal regulations but also increasingly driven by the need to develop technologies for the manufacture of the most environmentally friendly products, as well as in the context of the diversification of fossil resources towards renewable raw materials. Wood [4–6], cellulose [7,8] and its nanometric counterpart, nanocellulose [9–12], are used as lignocellulosic fillers in polymer matrix. Unfortunately, due to numerous problems with the proper distribution of cellulose particles in the polymer and the formation of agglomerates and, as a consequence, poor interfacial adhesion to hydrophobic polymers as well as the tendency of cellulose fibers to absorb water, the scientific world is looking for new solutions towards the creation of innovative plastic fillers [13].

Various methods of filler modification ranging from acetylation [14–17], esterification [18–21], etherification [22] or reaction with isocyanates [23–25], sulfates [26], amines [27], hemiacetals [28] and silanes [29–31] are used to improve adhesion between the renewable cellulose filler and the polymer matrix. However, it is worth noting that these techniques have a number of drawbacks. The solvents used to carry out the presented chemical modification reactions are toxic and expensive [32,33], and their effectiveness is limited [34].

In view of the numerous drawbacks associated with the presented modifications, which involve the use of organic solvents, the scientific world is seeking new ways to replace toxic chemicals with their more environmentally friendly and efficient replacements. A first report in the literature [35], dating to the early 21st century, proposes that an alternative to the above problem of chemical modification of cellulose could be the use of ionic liquids (ILs) which are organic salts with a melting point below 100 °C and the ability to dissolve both organic and inorganic materials [36,37]. In addition, ionic liquids are characterized by high thermal and chemical stability [22,38] and recyclability [39,40].

Heretofore, ionic liquids with various types of cations, including imidazolium, pyridine, ammonium and phosphonium in correlation with an alkaline anion [41,42], have been used to dissolve cellulose in order to produce monosaccharides from lignocellulosic biomass [43–45]. Swatolski et al. [35] used imidazolium 1-butyl-3-methyl cation ionic liquids with different anions and found that chloride, which acted as a hydrogen bond acceptor, was the most effective anion for dissolving polysaccharides than its non-coordinating equivalents. Moreover, in another study, the researchers investigated the effect of structure on the efficiency of cellulose dissolution through ionic liquids and proved that 1-ethyl-3-methylimidazolium diethyl phosphate was the most effective substance among other tested organic salts against cellulose dissolution reactions. In addition, they justified the very good effect of this compound by its low melting temperature, which has a direct impact on the efficiency of the reaction [46]. On the other hand, FitzPatrick et al. [47] found that their proposed ionic liquid (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate) dissolves cellulose with high efficiency, although the viscosity of the used organic salt has a key effect on the overall process. In addition, Sayyed et al. [48] claim that the anions included in ionic liquids, which are strong hydrogen acceptors, are most effective in dissolving lignocellulosic substances. Another of the interesting applications of ionic liquids is their use as biocides or impregnating agents for lignocellulosic materials. One example of the use of liquid organic salts is the work of Sarvaramini et al. [49], where the authors impregnated lignocellulosic materials to obtain a highly hydrophobic renewable substance. On the other hand, Pernak et al. [50] using 3-alkoxymethyl-1-methylimidazolium tetrafluoroborates and hexafluoro-phosphates obtained a polysaccharide with very efficient biocidal properties.

It is worth noting that ionic liquids can also be applied as solvents in functionalization reactions of cellulosic materials to improve their physicochemical properties. An example of the application of the reactants is the use of diallyl carbonate with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as a solvent in the alkoxycarbonylation of cellulose, thereby obtaining a material with improved thermal properties. In addition, the researchers state that the reactants used in the functionalization of the polysaccharides with full efficiency can be reused by recycling [51]. Ma et al. [52] used 1,4-dibutyl-3-methyl-1,2,3-triazolium acetate to carry out chemical modifications of cellulose. Heinze et al. [53] also successfully used 1-N-butyl-3-methylimidazolium chloride in the synthesis of cellulose acetate with a high degree of polymerization.

The use of ionic liquids as non-direct modifiers of lignocellulosic materials without the use of solvents seems extremely interesting. One of the works that focuses on the use of organic salts without the use of additive solvents is the study of Borysiak et al. [4], whose lignocellulosic filler (*Pinus sylvestris* L.) modified with didecyltrimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide in combination with a polypropylene matrix showed increased nucleation activity, and the polymer composite had better strength parameters than the pure polymer matrix. Moreover, Odalanowska et al. [54] using ammonium and imidazolium ionic liquids to functionalize wood proved that a properly carried out

reaction, taking into account the structure of ionic liquids, is necessary to obtain plastic fillers characterized by better nucleation and strength parameters. In addition, the researchers noted that the structure of the used organic salts has a direct effect on the supermolecular structure of polypropylene composites. This is extremely significant in the processing of the presented materials. In turn, other researchers used N-hexylpyridinium acetate and N-hexylpyridinium trifluoroacetate as modifiers of microcrystalline cellulose (MCC), thus obtaining effective dispersing solvents for polysaccharides [55], while the use of 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride at different concentrations to functionalize MCC resulted in improved thermal stability of the filler without degrading its structure [56]. Subsequently, Croitoru et al. [57] functionalized wood methyltriocetylammmonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and trihexyltetradecylphosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinate to produce an interesting thermoplastic matrix filler. The obtained polyethylene composites were characterized by better mechanical properties and increased stability of the composite material to water.

The present study attempts to synthesize dimeric imidazolium ionic liquids with an aliphatic linker of different lengths, constituting a new class of compounds called “gemini”, which have been used as innovative modifiers of nanocellulose obtained by controlled bioconversion of cellulose with a cellulolytic enzyme derived from a microorganism of the genus *Trichoderma*. Therefore, designed organic salts will effectively functionalize cellulose nanofiller by forming a stable space structure between polysaccharide particles, ensuring at the same time a reduction or elimination of the formation of non-cohesive aggregates. To our knowledge, the design and application of this type of ionic liquid, gemini, for cellulose functionalization have not been reported before. This will be the first literature report in this research area. According to our assumptions, this novel method of cellulose functionalization will directly affect the formation of the supermolecular structure of the polymer matrix, as well as the mechanical properties of the obtained polymer composites, which will allow for increased application potential.

2. Results and Discussion

2.1. Characterization of Nanofillers

2.1.1. Supermolecular Structure of Obtained Nanocellulosic Fillers

XRD studies were used to characterize the supermolecular structure of cellulose nanofillers obtained by enzyme hydrolysis reactions (C) and fillers functionalized with imidazolium ionic liquids (C-IL1; C-IL2). Figure 1 illustrates the diffractograms of the analyzed materials.

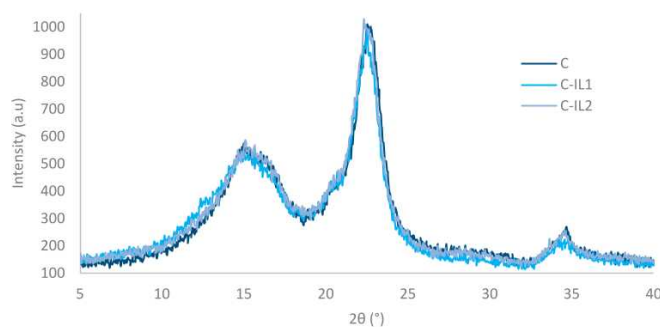


Figure 1. X-ray diffractograms for nanocellulose (C) and after functionalization with dimeric ionic liquids with shorter (C-IL1) and longer (C-IL2) alkyl linkers.

Diffractometric analyses confirmed the existence of a polymorphic variety of cellulose I. The existence of diffraction maxima at 2θ angles of 15° , 17° , 22.5° and 35° originating from lattice planes (110), (110), (200) and (004) is characteristic for polymorph I [58].

Structural studies showed that carrying out chemical modification with imidazolium ionic liquids did not cause changes in both crystalline and amorphous structures. In addition, all samples exhibit comparable intensities of diffraction maxima.

In the literature, ionic liquids have most often been used to hydrolyze cellulose to obtain glucose as a degradation product of the polysaccharide [59–61] or to obtain a cellulose filler with nanometric particle size [62–64]. The researchers proved that this modification caused pronounced changes in the degree of crystallinity of the analyzed materials by “attacking” the ionic liquids on the amorphous regions of cellulose. It is noteworthy that in the present study similar action of ionic liquids was not found as described by other researchers, it means that no visible changes in the supermolecular structure of the functionalized cellulose materials were obtained, and consequently no differences in the degree of crystallinity of the analyzed samples were found. The explanation for this effect of imidazolium ionic liquids may be that there was an effective reaction between the carboxyl groups of gemini ionic liquids and the hydroxyl groups (–OH) of cellulose, without the interference of ILs with the glycosidic bonds of the polysaccharide. In order to confirm the validity of the presented thesis, Fourier transform infrared spectroscopy analyses were carried out in a further stage of the study (Section 2.1.2).

2.1.2. FTIR of Fillers

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to determine the effectiveness of chemical modification of the cellulosic material with imidazolium ionic liquids. Figure 2 shows FTIR spectra before and after chemical modification of the polysaccharide.

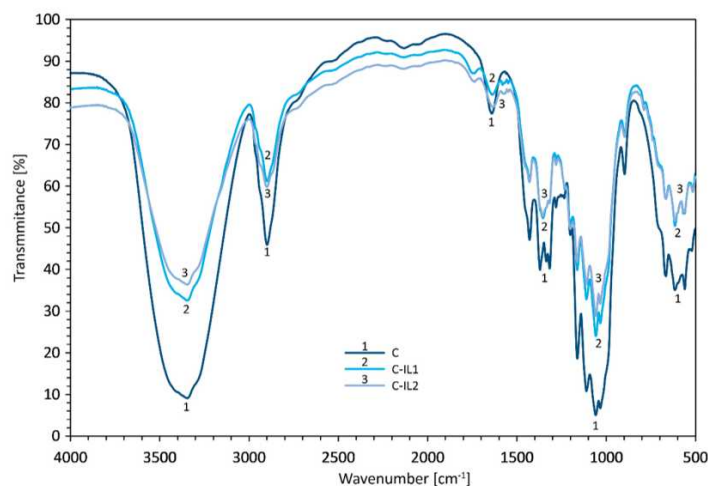


Figure 2. FTIR spectra for cellulose nanofiller before the chemical modification reaction (C) and after treatment with imidazolium ionic liquids with a shorter alkyl linker (C-IL1) and a longer linker (C-IL2).

The FTIR spectra obtained for cellulose nanofillers allowed confirmation of the efficiency of chemical hydrolysis using imidazolium ionic liquids and proved changes in the chemical structure of the tested nanocelluloses. The studies were conducted in the

range of 4000 to 500 cm^{-1} . Significant changes in the chemical structure were observed for nanocellulose modified with ionic liquids, both with a longer alkyl linker (C-IL2) and with a shorter alkyl linker (C-IL1). A decrease in intensity and narrowing of the band, as well as a shift toward lower values of the wave number, were found for the vibration of the hydroxyl group (-OH) at around 3350 cm^{-1} . Bands at a wave number of 3350 cm^{-1} can also be attributed to bending vibrations for internal and intermolecular hydrogen bonds. Differences in the intensity of the bands characteristic of both hydroxyl group vibrations and bending vibrations can be related to changes in the number and strength of the hydrogen bonds [65]. In addition, these changes in the intensity of the wave band at 3350 cm^{-1} can be attributed to the reaction of the hydroxyl groups present in the cellulose material with the carboxyl groups existing in the used ionic liquids. Small changes in the intensity of the bands at 2900 cm^{-1} , corresponding to C-H stretching vibrations, were also found for celluloses hydrolyzed with ionic liquids [66]. Pronounced changes were observed at a wave number of 1740 cm^{-1} a band derived from stretching vibrations for the carbonyl group (C=O), which is undeniable evidence of the efficiency of the modification reaction carried out between the carboxyl groups present in the ionic liquids and the hydroxyl groups in the cellulosic material. It is worth noting that a slightly higher intensity of this band was characterized for the C-IL1 system. A decrease in the intensity of CH deformation bands at 1370 cm^{-1} , CH_2 bands at C-6 for 1316 cm^{-1} and COH oscillations at C-6 for 1199 cm^{-1} for nanocelluloses treated with ionic liquids was also observed. A decrease in the relative absorbance of the bands (radiation absorption) is also noticeable for the deformation vibrations of the CH_2 groups at C-6, as well as for OCH at 1429 cm^{-1} . The deformations, dislocations and twists of the vibrations characteristic of anhydroglucopyranose in the band from 1800 cm^{-1} to 600 cm^{-1} , which relate to β -glucosidic bonds, testify to the occurrence of the first polymorphic variety—cellulose I [66,67].

The presented changes in the chemical structure of cellulose nanofillers confirm the effectiveness of the performed chemical modification with imidazolium ionic liquids, as evidenced by the acquisition of additional bands derived from carbonyl bonds (C=O) and a reduction in the intensity of bands derived from hydroxyl groups.

2.1.3. Dispersive Properties of Obtained Fillers

The particle size of the obtained cellulose nanofillers was analyzed based on the implementation of the dynamic light scattering technique. Figure 3 summarizes the results of the DLS analysis for the tested nanomaterials.

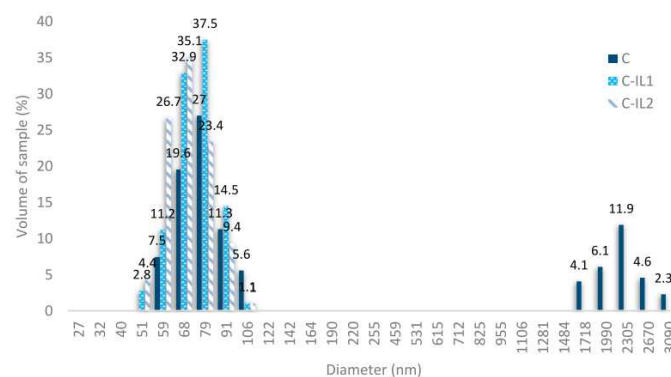


Figure 3. The particle size distribution of nanocellulose treated by enzymatic hydrolysis (C) and after functionalization with ionic liquids.

Unmodified nanocellulose obtained by enzymatic hydrolysis with cellulase from the microscopic fungus *Trichoderma reesei* was characterized by the presence of two types of particles in the range from 59 to 106 nm for the nanometric fraction (in the amount of 71%) and in the range from 1.72 to 3.06 μm for micrometric particles (in the amount of 29%). In the nanometric fraction, the largest percentage of nanoparticles was characterized by grains with a diameter of 79 nm (27.0%), while on the micrometric scale the largest percentage of these segments could be observed at 2.30 μm (11.9%).

The results of the dispersion analysis are different with respect to the analyzed nanocelluloses treated with dimeric imidazolium ionic liquids, in which only one type of particle is present—the nanometer fractions in the range from 51 to 106 nm. It was found that the nanofiller, which was obtained using an ionic liquid characterized by a shorter alkyl linker (C-IL1) was characterized by a dominant contribution of nanoparticles with a diameter of 79 nm at 37.5%, while for the filler modified with an ionic liquid with a longer alkyl linker—C-IL2, particles with a diameter of 69 nm provided a maximum volume contribution of 35.1%.

Dispersion studies confirmed that performing chemical modification with ionic liquids has a significant effect on the dispersion properties of the resulting cellulose nanoparticles. It was found that the application of the chemical functionalization method resulted in a polysaccharide characterized only by nanometric particle size, while its unmodified counterpart was characterized by the presence of both nano- and micrometric particles. The explanation for obtaining a material with two types of particles in an unmodified polysaccharide, sample (C), may be the presence of a large number of hydroxyl groups ($-\text{OH}$), which are capable of forming agglomerates due to intermolecular interactions, such as through hydrogen bonds [68,69]. As stated earlier, cellulosic materials treated with dimeric imidazolium ionic liquids were characterized by the occurrence of only the nanometer fraction, which may be due to the formation of permanent covalent bonds between cellulose molecules as a result of the functionalization reaction carried out with ionic liquids. Such a reaction mechanism simultaneously minimizes or eliminates the unfavorable intermolecular bonds responsible for the aggregation of polysaccharide nanoparticles and the formation of a stable space structure, similar to cross-linked structures. The likely mechanism of action of the used ionic liquids is illustrated in Figure 4.

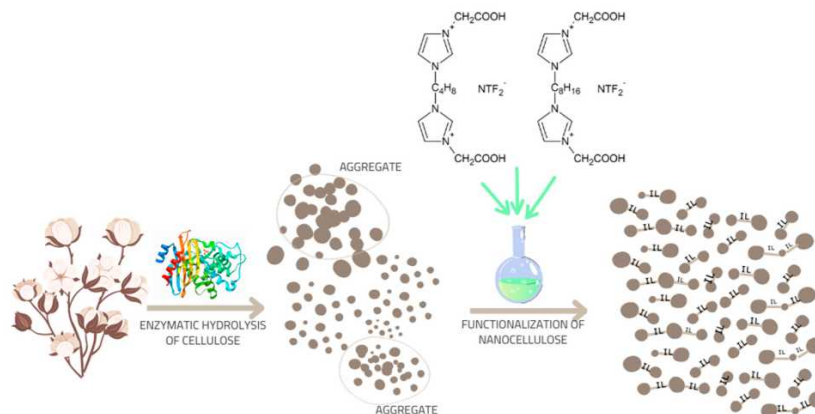


Figure 4. Mechanism of action of dimeric imidazolium ionic liquids against the applied cellulosic material.

2.1.4. Morphological Characteristics of Analyzed Nanomaterials

Scanning electron microscopy (SEM) was used to define the surface morphology of the obtained nanofillers as well as to determine the shape of the polysaccharide particles. Figure 5 illustrates the microscopic images of the analyzed cellulosic materials.

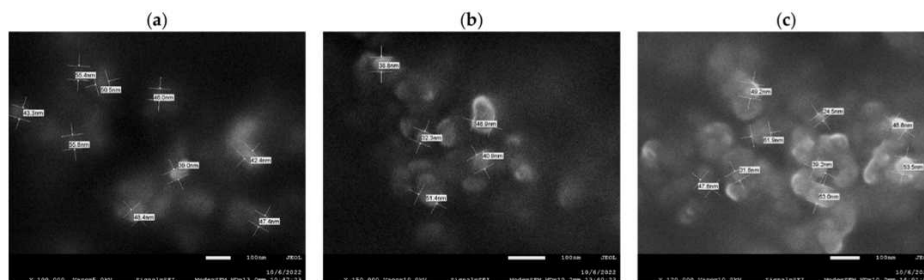


Figure 5. Scanning electron microscope images (C—(a)) nanocellulose obtained by enzymatic hydrolysis and nanocelluloses functionalized with ionic liquids with shorter (C-IL1—(b)) and longer (C-IL2—(c)) alkyl linkers.

Microscopic analyses ideally indicate that the tested cellulosic material is characterized by the spherical shape of the nanoparticles. It is noteworthy that the obtained nanomaterials are typified by the presence of particles whose size is less than 100 nm, which was also confirmed in earlier DLS studies (Section 2.1.3). It was found that the particle size for nanocellulose obtained by enzymatic hydrolysis reaction (C—(a)) is about 40–56 nm, while the sizes for the materials additionally modified with imidazolium ionic liquids are comparable and rank between 25 and 53 nm.

It is well known that obtaining ideal spherical nanofiller particles is an extremely difficult challenge. Scientists emphasize that in order to produce spherical CNC particles, advanced chemical techniques involving the use of concentrated acids are required, which are preceded by supporting processes that include, for example, a method using ultrasound [70]. It is also worth signaling that the application of ionic liquids, although lacking functional groups capable of reacting with the hydroxyl groups of cellulose, contributes to the formation of fibrillar cellulose nanoparticles [71]. In our work, functionalization of cellulose with gemini ionic liquids did not result in changes in the shape and size of the nanoparticles. This proves that the ionic liquids used do not affect the course of the hydrolysis reaction of polysaccharide chains and, consequently, change the nanometric form of cellulose, as confirmed by the lack of changes in the oscillatory spectrum derived from the glycosidic bond. The applied technique of functionalizing cellulose with dimeric imidazolium ionic liquids is selective and concerns only the course of the esterification reaction between the hydroxyl groups of cellulose and the carbonyl groups present in the ionic liquids, as confirmed by FTIR studies (Figure 2). In summary, the results presented are compatible with the previously discussed structural studies, FTIR spectroscopy and particle size analyses.

2.2. Characterization of Nanocomposites

2.2.1. Analysis of Phase Transition

Differential scanning calorimetry (DSC) studies were used to determine the phase transitions occurring in the tested nanocomposite materials. Figure 6 shows thermograms derived for the crystallization process of pure polypropylene matrix in the presence of cellulose nanofillers. In addition, Table 1 summarizes the determined characteristic parameters for the analyzed polypropylene nanocomposites—crystallization temperature (T_c),

melting temperature (T_m) and half-time of crystallization ($t_{0.5}$) calculated from the phase conversion rate (α).

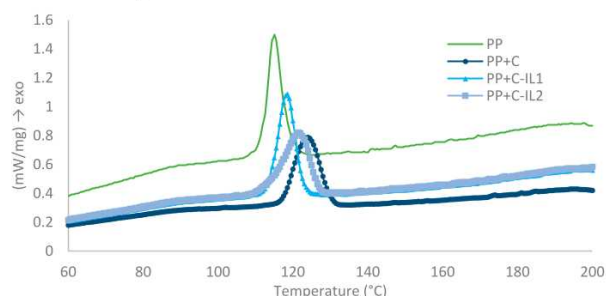


Figure 6. DSC thermograms of crystallization processes for polypropylene matrix and nanocomposites.

Table 1. The determined kinetic parameters (crystallization temperature (T_c), melting temperature (T_m) and half-time of crystallization ($t_{0.5}$) and PLM analysis data (induction time and the growth rate of TCL) for the analyzed materials.

Material	Temperature of Crystallization (°C)	Temperature of Melting (°C)	Half-Time of Crystallization (min)	Induction Time (min)	The Growth Rate of TCL (μm/min)
PP	114.6	165.1	2.6	5	1.0
PP + C	123.8	165.2	1.4	1	2.7
PP + C-IL1	118.3	164.6	1.6	2.5	1.7
PP + C-IL2	121.3	165.1	1.8	4	1.3

The crystallization temperature for the pure polypropylene matrix is located at 114.6 °C. It was observed that the addition of cellulose nanofillers to the polymer matrix significantly changes the position of the exothermic peaks, towards higher crystallization temperatures. The highest increase in T_c values by 12 °C was observed for the nanocomposite material with cellulose filler obtained by an enzymatic reaction with cellulase from a microorganism of the genus *Trichoderma* (PP + C). Slightly lower values of crystallization temperature (121.3 °C) were obtained for the nanocomposite system with cellulose chemically modified using an ionic liquid with a longer alkyl linker (PP + C-IL2), while the lowest increase in crystallization temperature of 118.3 °C was observed for the nanocomposite with a filler obtained by reaction with the second of the used chemical modifiers (PP + C-IL1).

Similar conclusions regarding calorimetric studies were reached by researchers [4], who also used ionic liquids as modifiers of the lignocellulosic filler, where after adding the obtained filler to the polypropylene matrix, they achieved systems characterized by an increase in the crystallization temperature relative to the pure polymer matrix.

Analyzing the results of endothermic transitions, it was found that the type of nanocellulose used as a plastic filler did not affect the obtained values of melting temperatures. Moreover, the T_m were comparable and ranked at around 165 °C.

Figure 7 shows the curves of the degree of phase conversion (α), from which the half-times of the crystallization process ($t_{0.5}$) summarized in Table 1 were determined sequentially.

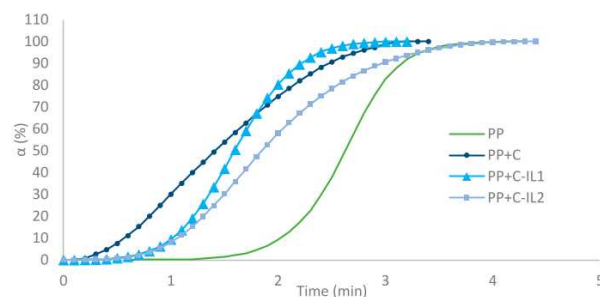


Figure 7. Phase conversion rate of unfilled polypropylene matrix and nanocomposite materials.

The unfilled polypropylene (PP) matrix had the highest half time of 2.6 min, which is consistent with other literature reports [72]. It was found that for all the analyzed nanocomposite systems, higher values of the phase conversion rate and, consequently, lower parameters of half-times were obtained than for the pure PP matrix. The shortest $t_{0.5}$ (1.4 min) was observed for composites with cellulose filler after hydrolysis with cellulolytic enzyme from the microorganism *Trichoderma reesei* (PP + C). Similar values of this parameter were obtained for nanocomposites whose filler was modified with imidazolium ionic liquids. The composite system (PP + C-IL1) with the filler given a chemical reaction with an ionic liquid with a shorter alkyl linker had a half-time of crystallization equal to 1.6 min, while an increase in this parameter to 1.8 min was recorded for the competing material (PP + C-IL2).

Odalanowska et al. [54] attempted to modify pine wood using imidazolium ionic liquids and proved that the length of the alkyl substituent of the used modifiers has a significant effect on the crystallization processes of the polypropylene matrix against the lignocellulosic fillers and on the obtained half-time of crystallization of the tested materials.

Analyzing the presented results, it can be concluded that the chemical modification of the cellulose filler with dimeric imidazolium ionic liquids affects the nucleation activity of the produced nanocomposite systems. To confirm the above considerations, the following part of the study was undertaken to determine the effect of the type of nanofiller on the nucleation ability of the polypropylene matrix by defining the induction times, the density of spherulitic structures and the growth rate of the transcrystalline structure in the analyzed samples.

2.2.2. Analysis of Crystallization Process

Nucleation of an isotactic polypropylene matrix in the presence of natural cellulose nanofillers was carried out by polarized light microscopy (PLM). Figure 8 shows the nucleation process at 136 °C of polymer nanocomposites in the presence of nanocellulose fillers.

Microscopic images illustrate the formation of spherulitic structures in the presence of nanocellulose fillers. It is worth noting that all nanocomposite materials are characterized by the formation of transcrystalline structures at the polymer-filler interface, but with different efficiencies. The first of the analyzed systems with unmodified cellulose filler (PP + C) is characterized by a very high nucleation capacity. In addition, this material had a significantly higher nucleation density than the other analyzed materials. Microscopic analyses showed that chemical modification of cellulose with an ionic liquid with a shorter alkyl linker (PP + C-IL1), as well as with a longer linker (PP + C-IL2), resulted in a marked reduction in the nucleation ability of the filler in the polypropylene matrix.

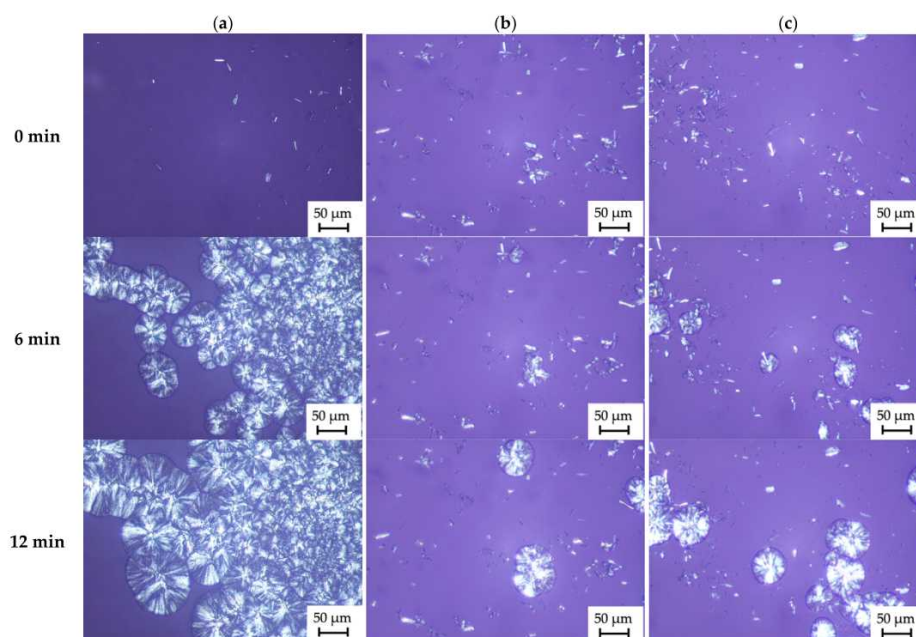


Figure 8. Optical microscope images of polymer nanocomposites (a) PP + C, (b) PP + C-IL1, (c) PP + C-IL2.

As is known, the formation of transcrystalline structures is associated with the occurrence of interactions between the filler and the polymer matrix. Scientists note that because of the chemical modifications carried out, very often the filler is characterized by a reduced ability to nucleate in the polymer matrix [73–75], which they justify by removing, for example, impurities during filler processing. An interesting conclusion was reached by Borysiak et al. [4], who treated wood chemically with ammonium ionic liquids and obtained a plastic filler characterized by a significantly lower density of the transcrystalline layer in the tested composite systems than polymers with unmodified wood. On the other hand, Odalanowska et al. [54] showed higher nucleation activity of fillers functionalized with imidazolium ionic liquids than their native counterparts.

Microscopic analysis was also used to determine the kinetic parameters of the crystallization process of the tested samples. Table 1 summarizes the induction times and the calculated growth rate of the transcrystalline structure (TCL). The pure polypropylene (PP) matrix was characterized by the longest induction time of 5 min. In addition, this system was characterized by a significantly prolonged growth rate of the transcrystalline structure. The shortest induction time (1 min) and fastest growth of spherulites ($2.7 \mu\text{m}/\text{min}$) were observed for the nanocomposite with cellulose filler obtained by an enzymatic reaction with cellulase of the microorganism *Trichoderma* (PP + C). In contrast, for systems with cellulose nanofiller modified with imidazolium ionic liquids, the growth rate of the transcrystalline structure was significantly reduced and was $1.7 \mu\text{m}/\text{min}$ for PP + C-IL1 and $1.3 \mu\text{m}/\text{min}$ for PP + C-IL2, respectively. In addition, using chemical modification with an ionic liquid with a longer substituent, a plastic filler characterized by an extended induction time

(PP + C-IL2) to the level of 4 min was obtained. It is worth mentioning that the formation of TCL structures is influenced by various factors, ranging from the temperature at which the crystallization process is carried out to the cooling rate or the type of filler that is used [75–78].

The microscopic results are consistent with the previously discussed calorimetric tests, in which it was shown that nanocomposites with cellulose filler modified with imidazolium ionic liquid with a shorter alkyl linker (PP + C-IL1) and with a longer linker (PP + C-IL2) showed lower nucleation activity than the system with enzymatically hydrolyzed nanofiller (PP + C), which is confirmed by the determined kinetic parameters of the nucleation and crystallization processes of the isotactic polypropylene matrix relative to the used renewable fillers. As is well known, matching the crystal structure between cellulose and polypropylene can initiate epitaxial growth of polypropylene, which consequently determines the heterogeneous nucleation and the growth of the transcrystalline structure in the polypropylene matrix. Carrying out chemical modification with ionic liquids probably disrupted the crystallographic fit between the filler and the polypropylene matrix, resulting in reduced nucleation activity. In addition, chemical functionalization of nanocellulose caused space binding of nanocellulose particles, which is a consequence of the location of covalent bonds between polysaccharides. The space-modified cellulose material can be expected to be a rigid system, the presence of which may impede the mobility of polypropylene chains between nanocellulose particles and, as a result, reduce nucleation activity. The mechanism explaining the action of gemini ionic liquids against polysaccharide modification is shown in Figure 4 in Section 2.1.3.

2.2.3. Supermolecular Structure of Nanocomposite Materials

Structural changes in the pure polypropylene matrix and the tested nanocomposite materials were analyzed using X-ray diffraction (XRD). Figure 9 illustrates X-ray diffractograms for the polymer matrix and polypropylene nanocomposites.

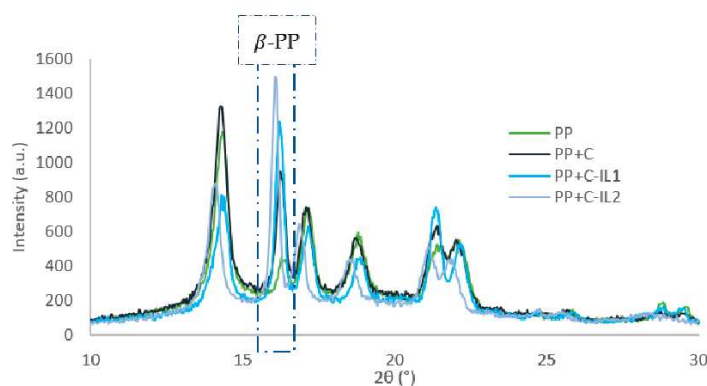


Figure 9. XRD patterns for polypropylene matrix and nanocomposite materials.

The summarized diffractometric curves illustrate the occurrence of two polymorphic varieties in the polypropylene material—the unilinear α form ($2\theta = 14^\circ, 17^\circ, 18.5^\circ, 21^\circ$ and 22°) as well as the pseudo-hexagonal β variety ($2\theta = 16.2^\circ$). In Figure 9, at the diffraction maximum originating from the (300) plane, are the noticeable significant differences in the content of the β -PP form. The content values of the β -PP form are summarized in Table 2.

Table 2. The content of the β -PP form and strength properties for polypropylene matrix and tested nanocomposites.

Material	Content of the β -PP Form (%)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Elongation at Break (%)	Impact Strength (kJ/m ²)
PP	9	29.0 (± 0.12)	1.07 (± 0.06)	303.3 (± 27.3)	48.3 (± 1.2)
PP + C	27	33.5 (± 0.25)	1.39 (± 0.11)	286.4 (± 24.0)	29.3 (± 2.5)
PP + C-IL1	44	37.3 (± 0.31)	1.50 (± 0.13)	377.6 (± 19.4)	34.4 (± 2.2)
PP + C-IL2	49	38.5 (± 0.28)	1.66 (± 0.10)	483.7 (± 16.5)	37.8 (± 1.8)

It was found that for the pure polypropylene matrix, the content of the β -form was at the level of 9%, while the introduction of cellulose nanofillers increased the value of this pseudohexagonal variety in all analyzed nanocomposites. In the case of using nanocellulose obtained by enzymatic hydrolysis (PP + C), the nanocomposite material was characterized by a β -PP equal to 27%. In contrast, for the PP + C-IL1 and PP + C-IL2 systems, the content of the β -PP form ranged from 44 to 49%, respectively.

According to the literature, the formation of β -PP variety can be caused, for example, by the application of shear forces during the processing of isotactic polypropylene matrix [79]. The introduction of fillers into the polymer increases the shear stress at the polymer-filler interface, which affects the formation of significant amounts of β -PP variety. On the other hand, one factor for this large variation in structural studies in polymer composites may be the dispersion-morphological parameters of the filler. Dynamic light scattering studies are discussed in Section 2.1.3. indicate the presence of only nanometer-sized particles, not exceeding the size of 106 nm for fillers treated with gemini ionic liquids. Although in the case of unmodified nanocellulose, two types of filler particles were found—nano and micrometric. It can be concluded that the occurrence of a greater number of nanometric cellulose particles in the tested nanocomposites (PP + C-IL1 and PP + C-IL2) certainly contributes to the generation of significantly higher shear forces in the processing, as well as increased interfacial interactions between the filler and the polymer, resulting in a higher content of the β -PP variety in the analyzed samples. The rationale for this may be the carried out effective functionalization of the nanofiller through the formation of a stable space structure between the polysaccharide particles (Figure 4), which, when flowing in the molten polymer matrix during processing processes, will affect the intensification of interactions at the polymer-filler interface and, consequently, lead to the generation of the β -PP polymorphic variety.

2.2.4. Mechanical Properties

Mechanical tests of the polypropylene matrix and the obtained nanocomposite systems were carried out to determine the effect of the type of filler additive on the strength parameters of the analyzed materials. The results obtained for the mechanical properties of the tested samples are presented in Table 2 in Section 2.2.3.

The obtained findings from the mechanical tests proved that the introduction of nanometric cellulose fillers into the isotactic polypropylene matrix caused pronounced changes in the strength properties of the analyzed materials. It was noted that the addition of cellulose obtained by enzyme reactions, as well as functionalization with ionic liquids, contributed to an increase in the value of the tensile strength of the nanocomposites. The lowest value of this parameter, at about 29 MPa, was reached for the pure polypropylene (PP) matrix, while an increase in this value was observed for each of the analyzed nanocomposites. For the polymer material with the addition of unmodified nanocellulose (PP + C), the value of this parameter increased by about 10% and was at a level of about 33 MPa. Noteworthy is the increase of this parameter by about 8–10 MPa for the other analyzed

nanocomposites with functionalized nanofiller (PP + C-IL1 and PP + C-IL2) relative to the pure polypropylene matrix.

A similar relationship was observed for another of the studied parameters, Young's modulus. It was proven that the introduction of innovative fillers also resulted in an increase in the value of this parameter for each of the analyzed nanocomposites. The highest Young's modulus of about 1.70 GPa was characterized by the composite material, the filler of which was obtained by functionalization using ionic liquid with a longer alkyl linker (PP + C-IL2). The effect of treating lignocellulosic fillers with ionic liquids was also analyzed by Odalanowska et al. [54], who obtained polymer composites characterized by improved strength parameters such as tensile strength and Young's modulus.

Similar results were obtained for each of the analyzed samples for the parameter of elongation at break. The value of this parameter for the pure polypropylene (PP) matrix was at a level of about 300%, while the addition of nanocellulose obtained by an enzymatic reaction (PP + C) did not cause significant changes in the analyzed parameter. For systems with nanofiller functionalized with dimeric imidazolium ionic liquids, it was found that the presence of a polysaccharide obtained by chemical modification with an ionic liquid with a shorter as well as a longer alkyl linker was characterized by an increase in this parameter of about 90% for PP + C-IL1 and about 197% for PP + C-IL2 with respect to the polymer system with the addition of cellulose after enzymatic treatment (PP + C).

Tensile tests proved that all composite materials had a lower impact strength of about 11–19 kJ/m² compared to the unfilled polymer matrix. The lowest value of this parameter, 29 kJ/m², was reached for the system with unmodified nanocellulose (PP + C); however, for composites containing nanometric cellulose subjected to chemical modification with gemini ionic liquids—PP + C-IL1 and PP + C-IL2, higher impact strength values were recorded at the levels of 34 kJ/m² and 38 kJ/m², respectively, compared to the material with unmodified filler.

It is worth noting that chemical modification with gemini ionic liquids ensured the introduction of rather large imidazole rings into the polysaccharide particles, whose use as fillers in the polypropylene matrix resulted in a certain “plasticizing effect”. However, it should be emphasized that the explanation for the high flexibility of such composite materials should also be interpreted by taking into account other factors, such as proper dispersion of the cellulose nanofiller in polymer matrix, minimizing the formation of defects, as well as obtaining a very large amount of the polymorphic β -PP variety, which is characterized by high flexibility compared to the α -PP variety.

The mechanical tests closely correlate with the structural analyses of the composite materials that were carried out earlier. It was shown that the addition of polysaccharide nanofillers subjected to chemical modification with ionic liquids caused a marked increase in the content of the polymorphic β -PP variety, which is reflected in the dispersion-morphological parameters of the analyzed nanofillers. In addition, the increase in the content of the pseudohexagonal variety in the polymer composites is responsible for growing the value of elongation at break, as well as improving impact resistance [80,81].

3. Materials and Methods

Micrometric cellulose material with trade name Sigmacell Type 20 with an average particle size of 20 μ m, cellulolytic enzymes from the microscopic fungus *Trichoderma reesei* with activity ≥ 700 U/g (ATCC 26921), and all reagents used for the synthesis of designed ionic liquids were purchased from Sigma-Aldrich (Poznań, Poland). Isotactic polypropylene PP (MFR230 °C/2.16 kg—3 g/10 min) with the trade name TATREN HT 3 06 from Slovnaft (Bratislava, Slovakia) was used as a polymer matrix.

3.1. Controlled Enzymatic Bioconversion of Cellulose

The process of controlled enzymatic hydrolysis of cellulose was carried out in two steps. The first was a 30-min preincubation of cellulose material in citrate buffer at 50 °C. Subsequently, using cellulolytic enzymes obtained from the microscopic fungus *Trichoderma*

reesei, the material after pre-incubation was subjected to the actual enzymatic reaction for 24 h under the same temperature conditions. The obtained nanometric cellulosic material was washed ten times with deionized water and dried in a laboratory dryer (BINDER GmbH, Tuttlingen, Germany) at 100 °C for 12 h.

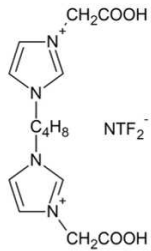
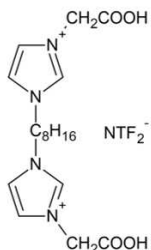
3.2. Synthesis of Ionic Liquids

The first step of the synthesis, carboxymethyl-imidazolium chloride, was prepared according to the methodology described by Yahya [82]. In the next step, based on the synthesis method developed by Kaczmarek [83], 3,3'-[1,4-butane]-bis(1-carboxymethylimidazolium) dichloride was obtained by reacting carboxymethyl-imidazolium chloride (0.2 mol) with the corresponding dichloroalkanes (0.1 mol). The reaction was carried out for 24 h at 60 °C, and acetonitrile was used as a solvent. After the reaction, the solvent was evaporated. Then, hexane was added to the synthesized salt to remove impurities. The precipitated reaction product was isolated using a filtration process. Then, 3,3'-[1,4-butane]-bis(1-carboxymethylimidazolium) dichloride was dried under reduced pressure (70 °C) for a period of 24 h. Subsequently, a saturated aqueous solution of 3,3'-[1,4-butane]-bis(1-carboxymethylimidazolium) dichloride was added to a saturated aqueous solution of an inorganic salt (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li[NTF₂])) at a molar ratio of inorganic salt to organic salt of 2:1. After the metathesis reaction, the solution was decanted, and the final product was washed with distilled water and dried under vacuum Memmert UF450 (Mettler GmbH + Co. KG, Schwabach, Germany) at 50 °C for 48 h [84].

The second imidazolium ionic liquid with a 3,3'-[1,8-octane]-bis(1-carboxymethylimidazolium) cation was prepared analogously to the synthesis of the ionic liquid presented above.

The synthesized dimeric imidazolium ionic liquids are illustrated in Table 3, along with the designations used and their chemical formulas.

Table 3. Synthesized dimeric imidazolium ionic liquids.

Ionic Liquid	Chemical Name	Chemical Formula
IL1	3,3'-[1,4-butane]-bis (1-carboxymethylimidazolium) di(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)	
IL2	3,3'-[1,8-octane]-bis (1-carboxymethylimidazolium) di(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)	

3.3. Functionalization of Cellulose Using Ionic Liquids (Chemical Modification)

The nanocellulose obtained by the enzymatic process (Section 3.1.) was functionalized using previously designed and synthesized dimeric imidazolium ionic liquids. Figure 10 illustrates the scheme of chemical modification with gemini ionic liquids.



Figure 10. Scheme of chemical modification of nanocellulose using IL's.

The first step was to dissolve the ionic liquid in a binary flask at 125 °C. Subsequently, nanocellulose was added to the solution at a mass ratio of 1:8. The reaction of chemical modification of nanometric cellulose was carried out for 2 h at the set temperature conditions (125 °C) with simultaneous stirring of the solution at 150 rpm/min. After the reaction, the resulting suspension was washed with acetonitrile to remove unreacted ionic liquid. The modified nanocellulose material was dried in a laboratory dryer (BINDER GmbH, Tuttlingen, Germany) at 110 °C for 30 min. The process of chemical modification of the polysaccharide for the second liquid was carried out equally. In addition, solvent (acetonitrile) recovery was carried out in a pressure evaporator (BÜCHI AG, Flawil, Switzerland). The inventory of the obtained cellulosic nanomaterials is shown in Table 4.

Table 4. A list of obtained nanofillers.

Sample	Material
C	Nanocellulose
C-IL1	Nanocellulose modified with IL1
C-IL2	Nanocellulose modified with IL2

3.4. Characterization of Synthesized Nanofillers

To characterize the supermolecular structure of the modified nanofillers, an X-ray diffraction (XRD) method was applied using a SmartLab SE diffractometer (Rigaku, Tokyo, Japan). An X-ray equipped with a copper anode with a wavelength (Cu K α) of 1.5418 Å (40 kV; 30 mA) was used as the X-ray source. Measurements were carried out in the 2 θ angle range from 5° to 40° with a counting step of 0.04° (2 θ).

Structural changes of the nanometric nanofillers were determined based on the Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy technique using a Nicolet iS5 FTIR spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Madison, Waltham, MA, USA). In view of the used technique, a sample was prepared in lozenge form by mixing 1 mg of cellulose with 200 mg of potassium bromide (KBr, Sigma Aldrich, Darmstadt, Germany). The measurement (16 scans) was carried out in the range of 4000 to 500 cm^{−1} with a resolution of 4 cm^{−1}.

The surface morphology of the nanocelluloses was characterized using scanning electron microscopy (SEM) with a JEM-7001F TTLS microscope (JEOL Ltd., Tokyo, Japan).

Particle size and dispersion characteristics of the cellulose nanofiller were carried out based on the application of the dynamic light scattering (DLS) technique based on non-invasive backscattering (NIBS) using a Zetasizer Nano ZS-90 device (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK). A 1 mg sample was prepared and dispersed in propanol (25 cm³). The material was then homogenized using ultrasound for 20 min.

3.5. Production of Polypropylene Nanocomposites

The production of polypropylene nanocomposites with functionalized nanocellulose fillers was carried out in two processing steps—extrusion (I) and injection molding (II). In the first stage (I), nanocellulose and isotactic polypropylene were mixed using a twin-screw extruder Zamak 16/40 EHD (Zamak Mercator, Skawina, Poland) with a plasticization temperature ranging from 160 °C to 200 °C, the temperature of which depended on the zones of the device, and a screw speed of 150 rpm. In the second stage (II), the granules were injection molded using an ENGEL 80/25 HLS machine (ENGEL Austria GmbH, Schwertberg, Austria) with a mold temperature of 30 °C and an injection speed of 90 mm/s. The final products were moldings with 1 wt. % nanofiller.

3.6. Characterization of Nanocomposites with Functionalized Nanofillers

Phase transitions in polypropylene nanocomposites were defined using the differential scanning calorimetry (DSC) technique with a DSC 200 calorimeter (Netzsch, Selb, Germany). Duplicate measurements of each sample were carried out in an inert gas environment—nitrogen. The analysis was carried out in two temperature cycles: heating at a rate of 10 °C/min in the temperature range from 40 °C to 200 °C and cooling at a rate of 5 °C/min from 200 °C to 40 °C. Analyzing the obtained thermograms, the necessary kinetic parameters, such as the crystallization temperature (T_c), melting temperature (T_m), enthalpy of the melting process (ΔH_m), as well as the half-time of crystallization ($t_{0.5}$), were determined.

The isothermal process of the polypropylene matrix in the presence of the modified cellulose nanofillers was observed using the polarized light microscopy (PLM) technique with a Labophot-2 polarized optical microscope (Nikon, Tokyo, Japan) equipped with a Linkam TP93 heating attachment (Linkam, Red Hill, UK). The test was conducted in two stages—heating at a rate of 40 °C/min to 200 °C and cooling at a rate of 20 °C/min to 136 °C. Microscopic images were taken with a Panasonic CCD vision camera (Panasonic, Japan) every 30 s after the sample reached 136 °C. Microscopic analyses allowed defining the following kinetic parameters—induction time and growth rate of transcrystalline structure on the surface of nanofillers.

The supermolecular structure of the composite materials was defined using X-ray diffraction (XRD). The same measurement conditions were used as for the analysis performed against the obtained nanofillers (Section 3.4) in the 2θ angle range from 10° to 30°. After the preparation of the diffractograms (separation of the curves and determination of the amorphous part and baseline), the content of polymorphic varieties of the polymer— α and β forms—was determined using the Turner-Jones Formula (1) [85], where k is the proportion of the β -PP variety in the polymer matrix.

$$k = \frac{I_{\beta 1}}{I_{\beta 1} + (I_{\alpha 1} + I_{\alpha 2} + I_{\alpha 3})} \quad (1)$$

In the above formula, the designations $I_{\alpha 1} + I_{\alpha 2} + I_{\alpha 3}$ correspond to the peak intensities from the polymorphic form, α -PP, while $I_{\beta 1}$ is the intensity of the peak coming from the β -PP variety.

Mechanical testing (tensile strength, Young's modulus and elongation at break) of the obtained polypropylene nanocomposites in the form of moldings was carried out according to PN-EN ISO 527-3:2019-01 using a Zwick Z020 testing machine (Zwick/Roell, Ulm, Germany). The impact strength test was provided as stated in PN-EN ISO 179-2:2020-12 using Charpy's hammer CEAST 9050 (Instron, Norwood, MA, USA) in the same sample

form. The composite specimens in the number of ten repetitions were statically stretched at a speed equal to 5 mm/min and with a preset initial force of 20 kN. Measurement parameters such as the temperature of 23 °C and the relative humidity of 50% were taken into account. Tensile strength, Young's modulus, elongation at break and impact strength were determined from the tests.

4. Conclusions

The use of dimeric imidazolium ionic liquids with aliphatic linkers of different lengths, constituting a new class of compounds known as gemini, proved to be an effective method for carrying out efficient functionalization of the cellulose nanofiller obtained by enzymatic hydrolysis with cellulase from the microscopic fungus *Trichoderma reesei*. The functionalization of the cellulose filler with innovative modifiers ensured the formation of a stable space structure between polysaccharide nanoparticles, limiting the creation of aggregates. It should also be noted that the synthesis of this type of gemini ionic liquids and their application to the functionalization of cellulose nanomaterials with their potential use as fillers in polymer matrices have not been described before.

Structural analyses (XRD) showed the presence of the first polymorphic variety in the tested materials—cellulose I, and the use of chemical modification using imidazolium ionic liquids did not result in changes in both the crystalline and amorphous structures of the polysaccharide. The effectiveness of the carried out functionalization of nanocellulose was confirmed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, which proved changes in the chemical structure of the analyzed material by obtaining extra bands derived from carbonyl bonds (C=O), and in addition, the organic salts were bound to the hydroxyl groups (-OH) of cellulose and do not interfere with the glycosidic bonds of the polysaccharide. Dispersion research proved the spherical shape of cellulose particles for both the material before and after treatment with dimeric ionic liquids. In addition, nanocellulose after chemical modification was characterized by the presence of only a nanometric fraction. This is due to the acquisition of permanent covalent bonds between cellulose molecules because of the functionalization process.

Physicochemical studies of composite materials have shown interesting relationships between dispersion and morphological parameters of nanocelluloses obtained by cellulose functionalization and the formation of a supermolecular structure in the polypropylene matrix and the mechanical properties of nanocomposites. The study of phase transition proved that the chemical modification of the cellulose filler with imidazolium ionic liquids affects the nucleation activity of the produced nanocomposite systems. In turn, structural analysis of polymer composites showed that the type of cellulose nanofillers used had a significant effect on the generation of two polymorphic varieties of the polymer matrix. It was proven that the composite materials containing fillers of nanometric fraction were characterized by a significantly higher content of pseudo-hexagonal variety (β -PP), amounting to about 49%, than other analyzed systems. The obtained structural results correlate perfectly with the outcomes of mechanical properties by obtaining higher values of elongation at break, Young's modulus and improved impact resistance of polysaccharide polymer composites after modification with dimeric imidazolium ionic liquids.

In conclusion, this article describes for the first time the synthesis as well as the functionalization of a nanocellulose polysaccharide with dimeric imidazolium ionic liquids with an alkyl linker of different lengths, constituting a new class of ionic liquids called gemini. In addition, this method has proven to be an effective technique for the efficient functionalization of cellulose through the formation of a stable space structure between polysaccharide molecules. It is noteworthy that this novel method of cellulose modification without the use of toxic organic solvents will directly affect the formation of the supermolecular structure of the polymer matrix and, consequently, the mechanical properties of the obtained polymer composites, which to increase their application potential.

Author Contributions: Conceptualization, D.Z. and S.B.; methodology, D.Z. and S.B.; software, D.Z.; formal analysis, D.Z.; investigation, D.Z., A.S. and B.P.; writing—original draft preparation, D.Z.; writing—review and editing, D.Z. and S.B.; visualization, D.Z.; 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.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: The authors would like to thank Paulina Nelkowska for help in preparation of the PLM images.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Wang, W.; Lowe, A.; Kalyanasundaram, S. Effect of Chemical Treatments on Flax Fibre Reinforced Polypropylene Composites on Tensile and Dome Forming Behaviour. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16*, 6202–6216. [\[CrossRef\]](#)
- Martins, G.; Antunes, F.; Mateus, A.; Malça, C. Optimization of a Wood Plastic Composite for Architectural Applications. *Procedia Manuf.* **2017**, *12*, 203–220. [\[CrossRef\]](#)
- Hejna, A.; Sulyman, M.; Przybysz, M.; Saeb, M.R.; Klein, M.; Formela, K. On the Correlation of Lignocellulosic Filler Composition with the Performance Properties of Poly(ϵ -Caprolactone) Based Biocomposites. *Waste Biomass Valorization* **2020**, *11*, 1467–1479. [\[CrossRef\]](#)
- Borysiak, S.; Grzabka-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. [\[CrossRef\]](#)
- Kufel, A.; Kuciel, S. Hybrid Composites Based on Polypropylene with Basalt/Hazelnut Shell Fillers: The Influence of Temperature, Thermal Aging, and Water Absorption on Mechanical Properties. *Polymers* **2019**, *12*, 18. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Merijs-Meri, R.; Zicans, J.; Ivanova, T.; Bochkov, I.; Varkale, M.; Franciszczak, P.; Bledzki, A.K.; Danilovas, P.P.; Gravitis, J.; Rubenis, K.; et al. Development and Characterization of Grain Husks Derived Lignocellulose Filler Containing Polypropylene Composites. *Polym. Eng. Sci.* **2019**, *59*, 2467–2473. [\[CrossRef\]](#)
- Ratnakumar, A.; Rathnayake, W.S.M.; Karunanayake, L.; Samarasekara, A.M.P.B.; Amarasinghe, D.A.S. Microcrystalline Cellulose as Reinforcing Agents for Polypropylene Composites. *Trop. Agric. Res.* **2020**, *31*, 106. [\[CrossRef\]](#)
- Sergi, C.; Sbardella, F.; Lilli, M.; Tirillò, J.; Calzolari, A.; Sarasini, F. Hybrid Cellulose–Basalt Polypropylene Composites with Enhanced Compatibility: The Role of Coupling Agent. *Molecules* **2020**, *25*, 4384. [\[CrossRef\]](#)
- Almasi, H.; Ghanbarzadeh, B.; Dehghannya, J.; Entezami, A.A.; Asl, A.K. Novel nanocomposites based on fatty acid modified cellulose nanofibers/poly(lactic acid): Morphological and physical properties. *Food Packag. Shelf Life* **2015**, *5*, 21–31. [\[CrossRef\]](#)
- Filho, A.S.; Parveen, S.; Rana, S.; Vanderlei, R.; Figueiro, R. Micro-structure and mechanical properties of microcrystalline cellulose-sisal fiber reinforced cementitious composites developed using cetyltrimethylammonium bromide as the dispersing agent. *Cellulose* **2021**, *28*, 1663–1686. [\[CrossRef\]](#)
- Larsson, P.A.; Berglund, L.A.; Wågberg, L. Ductile All-Cellulose Nanocomposite Films Fabricated from Core–Shell Structured Cellulose Nanofibrils. *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 2218–2223. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Nozaki, A.P.M.; Lona, L.M.F. Comparison between cellulose nanocrystal and microfibrillated cellulose as reinforcement of poly(vinyl acetate) composites obtained by either in situ emulsion polymerization or a simple mixing technique. *Cellulose* **2021**, *28*, 2273–2286. [\[CrossRef\]](#)
- Singha, A.S.; Thakur, V.K. Synthesis, Characterisation and Analysis of Hibiscus Sabdariffa Fibre Reinforced Polymer Matrix Based Composites. *Polym. Polym. Compos.* **2009**, *17*, 189–194. [\[CrossRef\]](#)
- Ashori, A.; Babae, M.; Jonoobi, M.; Hamzeh, Y. Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *102*, 369–375. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Jia, X.; Guo, D.; Yan, Q.; Yu, H.; Lyu, Q.; Han, L.; Zhou, C.; Xiao, W. Synthesis and Characterization of Corn Stover-Based Cellulose Triacetate Catalyzed by Ionic Liquid Phosphotungstate. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 6783. [\[CrossRef\]](#)
- Mantanis, G.I. Chemical Modification of Wood by Acetylation or Furfurylation: A Review of the Present Scaled-up Technologies. *BioResources* **2017**, *12*, 4478–4489. [\[CrossRef\]](#)
- Potthast, A.; Ahn, K.; Becker, M.; Eichinger, T.; Kostic, M.; Böhmendorfer, S.; Jeong, M.J.; Rosenau, T. Acetylation of cellulose—Another pathway of natural cellulose aging during library storage of books and papers. *Carbohydr. Polym.* **2022**, *287*, 119323. [\[CrossRef\]](#)
- 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. [\[CrossRef\]](#)

19. Lease, J.; Kawano, T.; Andou, Y. Esterification of Cellulose with Long Fatty Acid Chain through Mechanochemical Method. *Polymers* **2021**, *13*, 4397. [\[CrossRef\]](#)
20. Li, D.; Henschen, J.; Ek, M. Esterification and hydrolysis of cellulose using oxalic acid dihydrate in a solvent-free reaction suitable for preparation of surface-functionalised cellulose nanocrystals with high yield. *Green Chem.* **2017**, *19*, 5564–5567. [\[CrossRef\]](#)
21. Wang, Y.; Wang, X.; Xie, Y.; Zhang, K. Functional nanomaterials through esterification of cellulose: A review of chemistry and application. *Cellulose* **2018**, *25*, 3703–3731. [\[CrossRef\]](#)
22. Isik, M.; Sardon, H.; Mecerreyes, D. Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials. *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, *15*, 11922–11940. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
23. Abushammala, H.; Mao, J. A Review of the Surface Modification of Cellulose and Nanocellulose Using Aliphatic and Aromatic Mono- and Di-Isocyanates. *Molecules* **2019**, *24*, 2782. [\[CrossRef\]](#)
24. Ungerer, B.; Müller, U.; Potthast, A.; Herrero Acero, E.; Veigel, S. Chemical and physical interactions of regenerated cellulose yarns and isocyanate-based matrix systems. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 11647. [\[CrossRef\]](#)
25. Williamson, S.L.; McCormick, C.L. Cellulose Derivatives Synthesized via Isocyanate and Activated Ester Pathways in Homogeneous Solutions of Lithium Chloride/*N,N*-Dimethylacetamide. *J. Macromol. Sci. A* **1998**, *35*, 1915–1927. [\[CrossRef\]](#)
26. Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.-P.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3358–3393. [\[CrossRef\]](#)
27. Dong, Y.; Lai, Y.; Wang, X.; Gao, M.; Xue, F.; Chen, X.; Ma, Y.; Wei, Y. Design and synthesis of amine-functionalized cellulose with multiple binding sites and their application in C C bond forming reactions. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *130*, 778–785. [\[CrossRef\]](#)
28. Nypelö, T.; Berke, B.; Spirk, S.; Sirviö, J. Review: Periodate oxidation of wood polysaccharides—Modulation of hierarchies. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *252*, 117105. [\[CrossRef\]](#)
29. Brochier Salom, M.-C.; Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgacem, M.N.; Gandini, A. Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *289*, 249–261. [\[CrossRef\]](#)
30. Gadhave, R.V.; Dhawale, P.V.; Sorate, C.S. Surface Modification of Cellulose with Silanes for Adhesive Application: Review. *Open J. Polym. Chem.* **2021**, *11*, 11–30. [\[CrossRef\]](#)
31. Siuda, J.; Perdoch, W.; Mazela, B.; Zborowska, M. Catalyzed Reaction of Cellulose and Lignin with Methyltrimethoxysilane—FT-IR, ¹³C NMR and ²⁹Si NMR Studies. *Materials* **2019**, *12*, 2006. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
32. Aridos, G.; Laali, K.K. Ionic Liquids as Novel Media and Catalysts for Electrophilic/Onium Ion Chemistry and Metal-Mediated Reactions. *Green Chem.* **2018**, *20*, 555–608. [\[CrossRef\]](#)
33. Sandberg, D.; Kutnar, A.; Mantanis, G. Wood modification technologies—a review. *iForest* **2017**, *10*, 895–908. [\[CrossRef\]](#)
34. Ochiai, B.; Watanabe, T.; Hanzawa, C.; Akiyama, K.; Matsumura, Y.; Shimura, R.; Koda, T.; Nishioka, A. Milling in Seconds Accelerates Acetylation of Cellulose in Hours. *ACS Omega* **2019**, *4*, 17542–17546. [\[CrossRef\]](#)
35. Swatoski, R.P.; Spear, S.K.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D. Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974–4975. [\[CrossRef\]](#)
36. Morais, E.S.; da Costa Lopes, A.M.; Freire, M.G.; Freire, C.S.R.; Coutinho, J.A.P.; Silvestre, A.J.D. Use of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Polysaccharides Dissolution and Extraction Processes towards Sustainable Biomass Valorization. *Molecules* **2020**, *25*, 3652. [\[CrossRef\]](#)
37. Tenhunen, T.-M.; Hakalahti, M.; Kouko, J.; Salminen, A.; Härkäsalmi, T.; Pere, J.; Harlin, A.; Hänninen, T. Method for Forming Pulp Fibre Yarns Developed by a Design-driven Process. *BioResources* **2016**, *11*, 2492–2503. [\[CrossRef\]](#)
38. Moyer, P.; Smith, M.D.; Abdoulmoumine, N.; Chmely, S.C.; Smith, J.C.; Petridis, L.; Labbé, N. Relationship between lignocellulosic biomass dissolution and physicochemical properties of ionic liquids composed of 3-methylimidazolium cations and carboxylate anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 2508–2516. [\[CrossRef\]](#)
39. Gericke, M.; Fardim, P.; Heinze, T. Ionic Liquids—Promising but Challenging Solvents for Homogeneous Derivatization of Cellulose. *Molecules* **2012**, *17*, 7458–7502. [\[CrossRef\]](#)
40. Taokaew, S.; Kriangkrai, W. Recent Progress in Processing Cellulose Using Ionic Liquids as Solvents. *Polysaccharides* **2022**, *3*, 671–691. [\[CrossRef\]](#)
41. Adeleye, A.T.; Louis, H.; Temitope, H.A.; Philip, M.; Amos, P.I.; Magu, T.O.; Ozioma, A.U.; Amusan, O.O. Ionic liquids (ILs): Advances in biorefinery for the efficient conversion of lignocellulosic biomass. *Asian J. Green Chem.* **2019**, *3*, 288–417.
42. Dissanayake, N.; Thalangaarachchi, V.D.; Troxell, S.; Quitevis, E.L.; Abidi, N. Substituent effects on cellulose dissolution in imidazolium-based ionic liquids. *Cellulose* **2018**, *25*, 6887–6900. [\[CrossRef\]](#)
43. Chandrabhan, V.; Mishra, A.; Chauhan, S.; Verma, P.; Srivastava, V.; Quraishi, M.A.; Ebenso, E.E. Dissolution of cellulose in ionic liquids and their mixed cosolvents: A review. *Sustain. Chem. Pharm.* **2019**, *13*, 100162.
44. Li, Y.; Wang, J.; Liu, X.; Zhang, S. Towards a molecular understanding of cellulose dissolution in ionic liquids: Anion/cation effect, synergistic mechanism and physicochemical aspects. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4027–4043. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
45. Pinkert, A.; Marsh, K.N.; Pang, S.; Staiger, P. Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6712–6728. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
46. Vitz, J.; Erdmenger, T.; Haensch, C.; Schubert, U.S. Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids. *Green Chem.* **2009**, *11*, 417. [\[CrossRef\]](#)
47. FitzPatrick, M.; Champagne, P.; Cunningham, M.F. 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. [\[CrossRef\]](#)

48. Sayyed, A.J.; Deshmukh, N.A.; Pinjari, D.V. A critical review of manufacturing processes used in regenerated cellulosic fibres: Viscose, cellulose acetate, cuprammonium, LiCl/DMAc, ionic liquids, and NMMO based lyocell. *Cellulose* **2019**, *26*, 2913–2940. [\[CrossRef\]](#)
49. Sarvaramini, A.; Gravel, O.; Larachi, F. Torrefaction of ionic liquid impregnated lignocellulosic biomass and its comparison to dry torrefaction. *Fuel* **2013**, *103*, 814–826. [\[CrossRef\]](#)
50. Pernak, J.; Zabielska-Matejuk, J.; Kropacz, A.; Foksowicz-Flaczyk, J. Ionic liquids in wood preservation. *Holzforschung* **2004**, *58*, 286–291. [\[CrossRef\]](#)
51. Söyler, Z.; Meier, M.A.R. Sustainable functionalization of cellulose and starch with diallyl carbonate in ionic liquids. *Green Chem.* **2017**, *19*, 3899–3907. [\[CrossRef\]](#)
52. Ma, K.; Jin, X.; Zheng, M.; Gao, H. Dissolution and functionalization of celluloses using 1,2,3-triazolium ionic liquid. *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* **2021**, *2*, 100109. [\[CrossRef\]](#)
53. Heinze, T.; Schwikal, K.; Barthel, S. Ionic Liquids as Reaction Medium in Cellulose Functionalization. *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, 520–525. [\[CrossRef\]](#)
54. Odalanowska, M.; Skrzypczak, A.; Borysiak, S. Innovative ionic liquids as functional agent for wood-polymer composites. *Cellulose* **2021**, *28*, 10589–10608. [\[CrossRef\]](#)
55. Aghmih, K.; Wakrim, H.; Boukhriess, A.; El Bouchti, M.; Majid, S.; Gmouh, S. Rheological study of microcrystalline cellulose/pyridinium-based ionic liquids solutions. *Polym. Bull.* **2022**, *79*, 8987–8999. [\[CrossRef\]](#)
56. Kerche, E.F.; Neves, R.M.; Ornaghi, H.L.; Zattera, A.J.; Schrekker, H.S. The influence of ionic liquid concentration on microcrystalline cellulose modification. *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* **2022**, *3*, 100211. [\[CrossRef\]](#)
57. 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. [\[CrossRef\]](#)
58. French, A.D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* **2014**, *21*, 885–896. [\[CrossRef\]](#)
59. Kuroda, K.; Miyamura, K.; Satria, H.; Takada, K.; Ninomiya, K.; Takahashi, K. Hydrolysis of Cellulose Using an Acidic and Hydrophobic Ionic Liquid and Subsequent Separation of Glucose Aqueous Solution from the Ionic Liquid and 5-(Hydroxymethyl)furfural. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3352–3356. [\[CrossRef\]](#)
60. Liu, X.; Xu, Q.; Liu, J.; Yin, D.; Su, S.; Ding, H. Hydrolysis of cellulose into reducing sugars in ionic liquids. *Fuel* **2016**, *164*, 46–50. [\[CrossRef\]](#)
61. Morales-delaRosa, S.; Campos-Martin, J.M.; Fierro, J.L.G. High glucose yields from the hydrolysis of cellulose dissolved in ionic liquids. *J. Chem. Eng.* **2012**, *181*–182, 538–541. [\[CrossRef\]](#)
62. Grzabka-Zasadzińska, A.; Skrzypczak, A.; Borysiak, S. The influence of the cation type of ionic liquid on the production of nanocrystalline cellulose and mechanical properties of chitosan-based biocomposites. *Cellulose* **2019**, *26*, 4827–4840. [\[CrossRef\]](#)
63. Sultana, T.; Sultana, S.; Nur, H.P.; Khan, M.W. Studies on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Betel Nut Husk Nano Cellulose Reinforced Biodegradable Polymer Composites. *J. Compos. Sci.* **2020**, *4*, 83. [\[CrossRef\]](#)
64. Abiazem, C.V.; Williams, A.B.; Inegbenebor, A.I.; Onwordi, C.T.; Ehi-Eromosele, C.O.; Petrik, L.F. Preparation and Characterisation of Cellulose Nanocrystal from Sugarcane Peels by XRD, SEM and CP/MAS 13 C NMR. *J. Phys. Conf. Ser.* **2019**, *1299*, 012123. [\[CrossRef\]](#)
65. Babicka, M.; Woźniak, M.; Szentner, K.; Bartkowiak, M.; Peplińska, B.; Dwiecki, K.; Borysiak, S.; Ratajczak, I. Nanocellulose Production Using Ionic Liquids with Enzymatic Pretreatment. *Materials* **2021**, *14*, 3264. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
66. Man, Z.; Muhammad, N.; Sarwono, A.; Bustam, M.A.; Vignesh Kumar, M.; Rafiq, S. Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 726–731. [\[CrossRef\]](#)
67. Tan, X.Y.; Abd Hamid, S.B.; Lai, C.W. Preparation of high crystallinity cellulose nanocrystals (CNCs) by ionic liquid solvolysis. *Biomass Bioenerg.* **2015**, *81*, 584–591. [\[CrossRef\]](#)
68. Metzger, C.; Auber, D.; Dähnhardt-Pfeiffer, S.; Briesen, H. Agglomeration of cellulose nanocrystals: The effect of secondary sulfates and their use in product separation. *Cellulose* **2020**, *27*, 9839–9851. [\[CrossRef\]](#)
69. Rojas, J.; Bedoya, M.; Ciro, Y. Current Trends in the Production of Cellulose Nanoparticles and Nanocomposites for Biomedical Applications. In *Cellulose-Fundamental Aspects and Current Trends*; Poletto, M., Ornaghi, H.L., Eds.; IntechOpen: London, UK, 2015.
70. Doan, T.K.Q.; Chiang, K.Y. Characteristics and kinetics study of spherical cellulose nanocrystal extracted from cotton cloth waste by acid hydrolysis. *Sustain. Environ. Res.* **2022**, *32*, 26. [\[CrossRef\]](#)
71. Shamsuri, A.A.; Md Jamil, S.N.A.; Abdan, K. Nanocellulose Extraction Using Ionic Liquids: Syntheses, Processes, and Properties. *Front. Mater.* **2022**, *9*, 919918. [\[CrossRef\]](#)
72. Zielińska, D.; Siwińska-Ciesielczyk, K.; Bula, K.; Jesionowski, T.; Borysiak, S. TiO₂/nanocellulose hybrids as functional additives for advanced polypropylene nanocomposites. *Ind. Crops Prod.* **2022**, *176*, 114314. [\[CrossRef\]](#)
73. Arbelaiz, A.; Fernández, B.; Ramos, J.A.; Mondragon, I. Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: Effect of treatments. *Thermochim. Acta* **2006**, *440*, 111–121. [\[CrossRef\]](#)
74. Lenes, M.; Gregersen, Ø.W. Effect of surface chemistry and topography of sulphite fibres on the transcrystallinity of polypropylene. *Cellulose* **2006**, *13*, 345–355. [\[CrossRef\]](#)
75. Raka, L.; Bogoeva-Gaceva, G. Crystallization of polypropylene: Application of differential scanning calorimetry part i. Isothermal and non-isothermal crystallization. *Contributions* **2017**, *29*. [\[CrossRef\]](#)

76. Borysiak, S. Influence of cellulose polymorphs on the polypropylene crystallization. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *113*, 281–289. [\[CrossRef\]](#)
77. Bartczak, Z.; Martuscelli, E.; Galeski, A. Primary spherulite nucleation in polypropylene-based blends and copolymers. In *Polypropylene Structure, Blends and Composites*; Karger-Kocsis, J., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1995; Volume 2, pp. 25–49.
78. Quan, H.; Li, Z.-M.; Yang, M.-B.; Huang, R. On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 999–1021. [\[CrossRef\]](#)
79. Chen, H.B.; Karger-Kocsis, J.; Wu, J.S.; Varga, J. Fracture toughness of α - and β -phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers. *Polymer* **2002**, *43*, 6505–6514. [\[CrossRef\]](#)
80. Varga, J. B-modification of isotactic polypropylene: Preparation, structure, processing, properties, and application. *J. Macromol. Sci. Phys.* **2002**, *41*, 1121–1171. [\[CrossRef\]](#)
81. Yahya, R.O. Magnetic Graphene Oxide/Carboxymethyl-Imidazolium-Grafted Chitosan Schiff Base Nanocomposite: A New PdNPs Support for Efficient Catalytic Reduction of Hazardous Nitroarenes. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2022**, *32*, 3813–3825. [\[CrossRef\]](#)
82. Dragaun, H.; Hubeny, H.; Muschik, H. Shear-induced β -form crystallization in isotactic polypropylene. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1977**, *15*, 1779–1789. [\[CrossRef\]](#)
83. Kaczmarek, D.K.; Czerniak, K.; Klejdysz, T. Dicationic ionic liquids as new feeding deterrements. *Chem. Pap.* **2018**, *72*, 2457–2466. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
84. Pernak, J.; Skrzypczak, A.; Lota, G.; Frackowiak, E. Synthesis and Properties of Trigeminal Tricationic Ionic Liquids. *Eur. J. Chem.* **2007**, *13*, 3106–3112. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
85. Jones, A.T.; Aizlewood, J.M.; Beckett, D.R. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Makromol. Chem.* **1964**, *75*, 134–158. [\[CrossRef\]](#)

PUBLIKACJA P5

Zielińska Daria, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, Bula Karol, Peplińska Barbara,
Jesionowski Teofil, Borysiak Sławomir

*Advanced nanocellulose hybrid fillers for sustainable polypropylene biomaterials
with enhanced oxygen barrier properties*

Applied Materials Today, 2023, 34, 101897-1 – 101897-16

IF (2023): 8,300 | P_{MEIN}: 140

PUBLIKACJA P6

Zielińska Daria, Wyrwas Bogdan, Ławniczak Łukasz, Borysiak Sławomir

Nanocellulose-polypropylene composites with novel antimicrobial complex salt

Polymer Composites, 2025, 46(3), 2447 – 2465

IF (2025): 4,800 | P_{MEIN}: 70

12. OŚWIADCZENIA WSPÓLAUTORÓW



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

dr hab. inż. Sławomir Borysiak, prof. PP
Kierownik Zakładu Polimerów
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Wydział Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: slawomir.borysiak@put.poznan.pl

Poznań, 2025-05-05

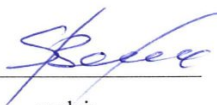
OŚWIADCZENIE

Potwierdzam swój udział w poniższych publikacjach naukowych:

1. Zielińska Daria, Szentner Kinga, Waśkiewicz Agnieszka, **Borysiak Sławomir**. *Production of nanocellulose by enzymatic treatment for application in polymer composites*, Materials, 2021, 14(9), 2124-1 – 2124-26. DOI: 10.3390/ma14092124.
2. Zielińska Daria, Rydzkowski Tomasz, Thakur Vijay Kumar, **Borysiak Sławomir**. *Enzymatic engineering of nanometric cellulose for sustainable polypropylene nanocomposites*, Industrial Crops and Products, 2021, 161, 113188-1 – 113188-11. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.113188.
3. Zielińska Daria, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, Bula Karol, Jesionowski Teofil, **Borysiak Sławomir**. *TiO₂/nanocellulose hybrids as functional additives for advanced polypropylene nanocomposites*, Industrial Crops and Products, 2022, 176, 114314-1 – 114314-17. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114314.
4. Zielińska Daria, Skrzypczak[†] Andrzej, Peplińska Barbara, **Borysiak Sławomir**. *Nanocellulose-based polymer composites functionalized with new gemini ionic liquids*, International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(24), 15807-1 – 15807-21. DOI: 10.3390/ijms232415807.
5. Zielińska Daria, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, Bula Karol, Peplińska Barbara, Jesionowski Teofil, **Borysiak Sławomir**. *Advanced nanocellulose hybrid fillers for sustainable polypropylene biomaterials with enhanced oxygen barrier properties*, Applied Materials Today, 2023, 34, 101897-1 – 101897-16. DOI: 10.1016/j.apmt.2023.101897.
6. Zielińska Daria, Wyrwas Bogdan, Ławniczak Łukasz, **Borysiak Sławomir**. *Nanocellulose-polypropylene composites with novel antimicrobial complex salt*, Polymer Composites, 2025, 46(3), 2447 – 2465. DOI: 10.1002/pc.29116.

Oświadczam, że w wymienionych publikacjach mój wkład polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji i planowaniu badań, opiece naukowej i wsparciu merytorycznym w trakcie realizacji prac badawczych, współudziale w dyskusji i interpretacji wyników, weryfikacji merytorycznej ostatecznych wersji manuskryptów oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. W pracach oznaczonych od 1 do 5 pełniłem rolę autora korespondencyjnego.

Jednocześnie stwierdzam, że mgr inż. Daria Zielińska jest wiodącym autorem w wymienionych pracach naukowych.


podpis

Niniejszy dokument został sporządzony w dwóch egzemplarzach w języku polskim i jest tożsamy co do treści.



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

dr hab. inż. Karol Bula, prof. PP
Instytut Technologii Materiałów
Wydział Inżynierii Mechanicznej
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań
e-mail: karol.bula@put.poznan.pl

Poznań, 2025-05-05

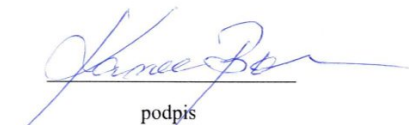
OŚWIADCZENIE

Potwierdzam swój udział w poniższych publikacjach naukowych:

1. Zielińska Daria, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, **Bula Karol**, Jesionowski Teofil, Borysiak Sławomir. *TiO₂/nanocellulose hybrids as functional additives for advanced polypropylene nanocomposites*, Industrial Crops and Products, 2022, 176, 114314-1 – 114314-17. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114314.
2. Zielińska Daria, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, **Bula Karol**, Peplińska Barbara, Jesionowski Teofil, Borysiak Sławomir. *Advanced nanocellulose hybrid fillers for sustainable polypropylene biomaterials with enhanced oxygen barrier properties*, Applied Materials Today, 2023, 34, 101897-1 – 101897-16. DOI: 10.1016/j.apmt.2023.101897.

Oświadczam, że w wymienionej publikacji mój udział polegał na otrzymaniu materiałów kompozytowych metodą wytłaczania oraz przygotowaniu opisu metodyki wytwarzania kompozytów.

Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Darii Zielińskiej.



podpis

Niniejszy dokument został sporządzony w dwóch egzemplarzach w języku polskim i jest tożsamy co do treści.



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

Prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski
Czł. koresp. Polskiej Akademii Nauk
Kierownik Zakładu Technologii Chemicznej
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Poznań, 2025-05-05

OŚWIADCZENIE

Potwierdzam swój udział w poniższych publikacjach naukowych:

1. Zielińska Daria, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, Bula Karol, **Jesionowski Teofil**, Borysiak Sławomir. *TiO₂/nanocellulose hybrids as functional additives for advanced polypropylene nanocomposites*, Industrial Crops and Products, 2022, 176, 114314-1 – 114314-17. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114314.
2. Zielińska Daria, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, Bula Karol, Peplińska Barbara, **Jesionowski Teofil**, Borysiak Sławomir. *Advanced nanocellulose hybrid fillers for sustainable polypropylene biomaterials with enhanced oxygen barrier properties*, Applied Materials Today, 2023, 34, 101897-1 – 101897-16. DOI: 10.1016/j.apmt.2023.101897.

Oświadczam, że w wymienionych publikacjach mój udział polegał na konsultacjach naukowych oraz weryfikacji merytorycznej wyników związanych z charakterystyką napelnaczy hybrydowych.

Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Darii Zielińskiej.

Niniejszy dokument został sporządzony w dwóch egzemplarzach w języku polskim i jest tożsamy co do treści.



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

dr inż. Łukasz Ławniczak
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Wydział Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: lukasz.lawniczak@put.poznan.pl

Poznań, 2025-05-05

OŚWIADCZENIE

Potwierdzam swój udział w poniższej publikacji naukowej:

1. Zielińska Daria, Wyrwas Bogdan, **Ławniczak Łukasz**, Borysiak Sławomir.
Nanocellulose-polypropylene composites with novel antimicrobial complex salt,
Polymer Composites, 2025, 46(3), 2447 – 2465. DOI: 10.1002/pc.29116.

Oświadczam, że w wymienionej publikacji mój udział polegał na przeprowadzeniu oraz opisie badań mikrobiologicznych kompozytów polimerowych.

Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Darii Zielińskiej.

podpis

Niniejszy dokument został sporządzony w dwóch egzemplarzach w języku polskim i jest tożsamy co do treści.

Poznań, 2025-05-05

dr Barbara Peplińska
Wydział Fizyki
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
ul. Wszechnicy Piastowskiej 3
61-614 Poznań

OŚWIADCZENIE

Potwierdzam swój udział w poniższej publikacji naukowej:

1. Zielińska Daria, Skrzypczak[†] Andrzej, **Peplińska Barbara**, Borysiak Sławomir. *Nanocellulose-based polimer composites functionalized with new gemini ionic liquids*, International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(24), 15807-1 – 15807-21. DOI: 10.3390/ijms232415807.
2. Zielińska Daria, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, Bula Karol, **Peplińska Barbara**, Jesionowski Teofil, Borysiak Sławomir. *Advanced nanocellulose hybrid fillers for sustainable polypropylene biomaterials with enhanced oxygen barrier properties*, Applied Materials Today, 2023, 34, 101897-1 – 101897-16. DOI: 10.1016/j.apmt.2023.101897.

Oświadczam, że w wymienionych publikacjach mój udział polegał na przeprowadzeniu badań skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) materiałów celulozowych.

Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Darii Zielińskiej.


podpis

Niniejszy dokument został sporządzony w dwóch egzemplarzach w języku polskim i jest tożsamy co do treści.

Koszalin, 2025-05-05

dr hab. inż. Tomasz Rydzkowski, prof. PK
Katedra Procesów i Urządzeń Przemysłu Spożywczego
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Energetyki
Politechnika Koszalińska
ul. Raławicka 15-17
75-620 Koszalin

OŚWIADCZENIE

Potwierdzam swój udział w poniższej publikacji naukowej:

1. Zielińska Daria, **Rydzkowski Tomasz**, Thakur Vijay Kumar, Borysiak Sławomir.
Enzymatic engineering of nanometric cellulose for sustainable polypropylene nanocomposites, Industrial Crops and Products, 2021, 161, 113188-1 – 113188-11.
DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.113188.

Oświadczam, że w wymienionej publikacji mój udział polegał na przygotowaniu i przeprowadzeniu procesu wytłaczania materiałów kompozytowych. Ponadto moja rola polegała również na udziale w edycji i korektach fragmentów dotyczących wytwarzania kompozytów i oceny właściwości mechanicznych.

Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Darii Zielińskiej.



podpis

Niniejszy dokument został sporządzony w dwóch egzemplarzach w języku polskim i jest tożsamy co do treści.



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

dr hab. inż. Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk, prof. PP
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Wydział Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: katarzyna.siwinska-ciesielczyk@put.poznan.pl

Poznań, 2025-05-05

OŚWIADCZENIE

Potwierdzam swój udział w poniższych publikacjach naukowych:

1. Zielińska Daria, **Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna**, Bula Karol, Jesionowski Teofil, Borysiak Sławomir. *TiO₂/nanocellulose hybrids as functional additives for advanced polypropylene nanocomposites*, Industrial Crops and Products, 2022, 176, 114314-1 – 114314-17. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114314.
2. Zielińska Daria, **Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna**, Bula Karol, Peplińska Barbara, Jesionowski Teofil, Borysiak Sławomir. *Advanced nanocellulose hybrid fillers for sustainable polypropylene biomaterials with enhanced oxygen barrier properties*, Applied Materials Today, 2023, 34, 101897-1 – 101897-16. DOI: 10.1016/j.apmt.2023.101897.

Oświadczam, że w wymienionych publikacjach mój udział polegał na otrzymywaniu układu tlenkowego, jego charakterystyce fizykochemicznej oraz współudziale w przygotowaniu części publikacji związanej z syntezą napelnacza nieorganicznego.

Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Darii Zielińskiej.

K. Siwińska-Ciesielczyk

podpis

Niniejszy dokument został sporządzony w dwóch egzemplarzach w języku polskim i jest tożsamy co do treści.

Poznań, 2025-05-05

dr Kinga Szentner
Katedra Chemii
Wydział Leśny i Technologii Drewna
Uniwersytet Przyrodniczy
ul. Wojska Polskiego 28
60-637 Poznań

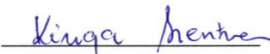
OŚWIADCZENIE

Potwierdzam swój udział w poniższej publikacji naukowej:

1. Zielińska Daria, **Szentner Kinga**, Waśkiewicz Agnieszka, Borysiak Sławomir.
Production of nanocellulose by enzymatic treatment for application in polymer composites, Materials, 2021, 14(9), 2124-1 – 2124-26. DOI: 10.3390/ma14092124.

Oświadczam, że w wymienionej publikacji mój udział polegał na przeprowadzeniu analizy spektroskopii w podczerwieni (FTIR) wraz z interpretacją widm i opracowaniem uzyskanych wyników badań FTIR oraz na napisaniu części metodycznej w tym zakresie.

Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Darii Zielińskiej.


podpis

Niniejszy dokument został sporządzony w dwóch egzemplarzach w języku polskim i jest tożsamy co do treści.

Dumfries, 2025-04-16

prof. Vijay Kumar Thakur
Scotland's Rural College
Glencaple Road
SRUC Crichton Royal Farm
DG1 4AS Dumfries
United Kingdom

STATEMENT

I confirm the participation in following publication:

1. Zielińska Daria, Rydzkowski Tomasz, **Thakur Vijay Kumar**, Borysiak Sławomir.
Enzymatic engineering of nanometric cellulose for sustainable polypropylene nanocomposites, Industrial Crops and Products, 2021, 161, 113188-1 – 113188-11.
DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.113188.

I declare that in the above-mentioned publication, my participation consisted of scientific consultation and substantive verification of the final version of the article.

At the same time, I consent to the use of this publication in the dissertation of Ms. Daria Zielinska, M.Sc. Eng.

Vijay Kumar

Signature

This document is written in two copies in the English language and is identical in content.

Poznań, 2025-05-05

prof. dr hab. Agnieszka Waśkiewicz
Katedra Chemii
Wydział Leśny i Technologii Drewna
Uniwersytet Przyrodniczy
ul. Wojska Polskiego 28
60-637 Poznań

OŚWIADCZENIE

Potwierdzam swój udział w poniższej publikacji naukowej:

1. Zielińska Daria, Szentner Kinga, **Waśkiewicz Agnieszka**, Borysiak Sławomir.
Production of nanocellulose by enzymatic treatment for application in polymer composites, Materials, 2021, 14(9), 2124-1 – 2124-26. DOI: 10.3390/ma14092124.

Oświadczam, że w wymienionej publikacji mój udział polegał na przeprowadzeniu badań chromatograficznych (HPLC-RI) roztworów po procesie hydrolizy enzymatycznej celuloz oraz napisaniu metodyki prowadzenia tych badań.

Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Darii Zielińskiej.



podpis

Niniejszy dokument został sporządzony w dwóch egzemplarzach w języku polskim i jest tożsamy co do treści.

Strona 1 z 1



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

dr hab. inż. Bogdan Wyrwas, prof. PP
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
Wydział Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: bogdan.wyrwas@put.poznan.pl

Poznań, 2025-05-05

OŚWIADCZENIE

Potwierdzam swój udział w poniższej publikacji naukowej:

1. Zielińska Daria, **Wyrwas Bogdan**, Ławniczak Łukasz, Borysiak Sławomir.
Nanocellulose-polypropylene composites with novel antimicrobial complex salt,
Polymer Composites, 2025, 46(3), 2447 – 2465. DOI: 10.1002/pc.29116.

Oświadczam, że w wymienionej publikacji mój udział polegał na przeprowadzeniu otrzymywania soli cynkowo-amonowej i napisaniu metodyki syntezy.

Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Darii Zielińskiej.

podpis

Niniejszy dokument został sporządzony w dwóch egzemplarzach w języku polskim i jest tożsamy co do treści.



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

mgr inż. Daria Zielińska
Zakład Polimerów
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Wydział Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: daria.d.zielinska@doctorate.put.poznan.pl

Poznań, 2025-05-05

OŚWIADCZENIE

Potwierdzam swój udział w poniższych publikacjach naukowych:

1. **Zielińska Daria**, Szentner Kinga, Waśkiewicz Agnieszka, Borysiak Sławomir.
Production of nanocellulose by enzymatic treatment for application in polymer composites, Materials, 2021, 14(9), 2124-1 – 2124-26. DOI: 10.3390/ma14092124.

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań we współpracy z promotorem, zaplanowaniu metodologii badawczej, przeprowadzeniu prac badawczych związanych z hydrolizą enzymatyczną materiałów celulozowych oraz charakterystyka ich właściwości strukturalnych (XRD) i fizykochemicznych (analiza wyników DLS i HPLC-RI), przeprowadzeniu procesów otrzymywania materiałów kompozytowych technikami wytłaczania i wtryskiwania oraz charakterystyce wytworzonych kompozytów z wykorzystaniem techniki dyfraktometrycznej (XRD), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), mikroskopii interferencyjno-polaryzacyjnej wyposażonej w przystawkę grzewczą (PLM) oraz przeprowadzeniu badań mechanicznych, współudziale w dyskusji i interpretacji wyników, redakcji manuskryptu, wykonaniu oprawy graficznej, współredagowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

2. **Zielińska Daria**, Rydzkowski Tomasz, Thakur Vijay Kumar, Borysiak Sławomir. *Enzymatic engineering of nanometric cellulose for sustainable polypropylene nanocomposites*, Industrial Crops and Products, 2021, 161, 113188-1 – 113188-11. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.113188.

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań we współpracy z promotorem, zaplanowaniu metodologii badawczej, przeprowadzeniu prac badawczych związanych z hydrolizą enzymatyczną materiałów celulozowych oraz charakterystyka wydajności kontrolowanej biokonwersji (HPLC-RI), właściwości strukturalnych (XRD) i dyspersyjnych (DLS) nanoceluloz, przeprowadzeniu procesów otrzymywania materiałów kompozytowych techniką wtryskiwania oraz charakterystyce wytworzonych kompozytów z wykorzystaniem metody dyfraktometrycznej (XRD), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), mikroskopii interferencyjno-polarizacyjnej wyposażonej w przystawkę grzewczą (PLM) oraz wykonaniu badań mechanicznych, współudziale w dyskusji i interpretacji wyników, redakcji manuskryptu, wykonaniu oprawy graficznej, współredagowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

3. **Zielińska Daria**, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, Bula Karol, Jesionowski Teofil, Borysiak Sławomir. *TiO₂/nanocellulose hybrids as functional additives for advanced polypropylene nanocomposites*, Industrial Crops and Products, 2022, 176, 114314-1 – 114314-17. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114314.

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań we współpracy z promotorem, zaplanowaniu metodologii badawczej, przeprowadzeniu prac badawczych związanych z hydrolizą enzymatyczną materiałów celulozowych oraz charakterystyka strukturalna (XRD) nanoceluloz i napelnaczy hybrydowych, przeprowadzeniu charakterystyki wytworzonych kompozytów z wykorzystaniem metody termogravimetrycznej (TGA), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), analiz dyfraktometrycznych (XRD), mikroskopii interferencyjno-polarizacyjnej wyposażonej w przystawkę grzewczą (PLM) oraz przeprowadzeniu badań definiujących właściwości mechaniczne, współudziale w dyskusji i interpretacji wyników, redakcji manuskryptu, wykonaniu oprawy graficznej, współredagowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

4. **Zielińska Daria**, Skrzypczak[†] Andrzej, Peplińska Barbara, Borysiak Sławomir. *Nanocellulose-based polimer composites functionalized with new gemini ionic ligands*, International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(24), 15807-1 – 15807-21. DOI: 10.3390/ijms232415807.

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań we współpracy z promotorem, zaplanowaniu metodologii badawczej, przeprowadzeniu prac badawczych związanych z hydrolizą enzymatyczną materiałów celulozowych oraz ich funkcjonalizacji z wykorzystaniem dimerycznych cieczy jonowych wraz z opisem metodyki, charakterystyka strukturalna (XRD), dyspersyjna (DLS) oraz FTIR nanoceluloz wraz z opisem otrzymanych wyników (w tym analiz morfologicznych (SEM)), przeprowadzeniu procesów otrzymywania materiałów kompozytowych technikami wtryskiwania i wytłaczania oraz charakterystyce fizykochemicznej wytworzonych kompozytów z wykorzystaniem metod XRD, DSC, PLM i mechanicznych, współudziale w dyskusji i interpretacji wyników, redakcji manuskryptu, wykonaniu oprawy graficznej, współredagowaniu odpowiedzi dla recenzentów

Jednocześnie oświadczam, że za syntezę dimerycznych cieczy jonowych wykorzystanych w niniejszym artykule odpowiedzialny był śp. dr hab. Andrzej Skrzypczak.

5. **Zielińska Daria**, Siwińska-Ciesielczyk Katarzyna, Bula Karol, Peplińska Barbara, Jesionowski Teofil, Borysiak Sławomir. *Advanced nanocellulose hybrid fillers for sustainable polypropylene biomaterials with enhanced oxygen barrier properties*, Applied Materials Today, 2023, 34, 101897-1 – 101897-16. DOI: 10.1016/j.apmt.2023.101897.

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań we współpracy z promotorem, zaplanowaniu metodologii badawczej, przeprowadzeniu prac badawczych związanych z hydrolizą enzymatyczną materiałów celulozowych oraz charakterystyka strukturalna (XRD) nanoceluloz i układów hybrydowych, oprawie graficznej pomiarów XPS, przeprowadzeniu badań dyfraktometrycznych (XRD) oraz fizykochemicznych (PLM, DSC) i mechanicznych kompozytów polimerowych, omówieniu i opisie badań barierowych oraz SEM, współudziale w dyskusji i interpretacji wyników, redakcji manuskryptu, wykonaniu oprawy graficznej, współredagowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

6. **Zielińska Daria**, Wyrwas Bogdan, Ławniczak Łukasz, Borysiak Sławomir. *Nanocellulose-polypropylene composites with novel antimicrobial complex salt*, Polymer Composites, 2025, 46(3), 2447 – 2465. DOI: 10.1002/pc.29116.

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań we współpracy z promotorem, zaplanowaniu metodologii badawczej, przeprowadzeniu prac badawczych związanych z hydrolizą enzymatyczną materiałów celulozowych, charakterystyka strukturalna (XRD) i dyspersyjna (DLS) nanoceluloz i soli zespolonej, interpretacji wyników SEM, przeprowadzeniu procesów otrzymywania materiałów kompozytowych technikami wtryskiwania i wytłaczania, charakterystyka kompozytów polimerowych z wykorzystaniem metod XRD, TGA, DSC, PLM oraz SEM, przeprowadzeniu badań mechanicznych, współudziale w dyskusji i interpretacji wyników, redakcji manuskryptu, wykonaniu oprawy graficznej, współredagowaniu odpowiedzi dla recenzentów, pełnieniu roli autora korespondencyjnego..

Daria Zielińska

podpis

Niniejszy dokument został sporządzony w dwóch egzemplarzach w języku polskim i jest tożsamy co do treści.