



**Politechnika
Śląska**

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Badania nad poprawą właściwości
wytrzymałościowych tworzyw na osnowie
biopolimerów**

**Research on improving the mechanical
properties of bio-polymer-based materials**

WERONIKA JANIK

GLIWICE 2023

Rozprawa doktorska wykonana w Katedrze Fizykochemii i Technologii
Polimerów Politechniki Śląskiej oraz w Sieci Badawczej Łukasiewicz –
Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" w ramach badań
współfinansowanych przez Ministerstwo Edukacji i Nauki, grant
nr DWD/4/21/2020

Promotor:

dr hab. inż. Gabriela Dudek / profesor uczelni
Wydział Chemiczny/ Katedra Fizykochemii
i Technologii Polimerów
Politechnika Śląska

Opiekun pomocniczy:

dr hab. Stanisław Kudła
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej
Syntezy Organicznej "Blachownia"

Podziękowania

Pragnę wyrazić serdeczne podziękowania swoim Promotorom:

Pani dr hab. Gabrieli Dudek za opiekę naukową, poświęcony czas, ogrom życzliwości oraz za zaraźliwy entuzjizm, który pomagał w chwilach zwątpienia. Jestem bardzo wdzięczna za ogromne wsparcie merytoryczne, całą przekazaną wiedzę i godziny spędzone na wspólnych dyskusjach.

Panu dr hab. Stanisławowi Kudle za opiekę naukową, cenne uwagi i wsparcie merytoryczne, w szczególności dotyczące wdrożeniowej części niniejszej rozprawy. Jestem bardzo wdzięczna za przekazaną wiedzę, poświęcony mi czas oraz wiele ciekawych dyskusji.

Dziękuję także współautorom artykułów oraz pozostałych prac naukowych za możliwość współpracy i wsparcie merytoryczne, w tym przede wszystkim:

Katarzynie Krukiewicz wraz z zespołem (Divine Yufetar Shyntum, Angelika Banaś, Abdullah) z Katedry Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego oraz Centrum Biotechnologii Politechniki Śląskiej za wykonanie badań właściwości antybakteryjnych oraz transparentności folii.

Romanowi Turczynowi z Katedry Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej za wykonanie badań z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).

Klaudiuszowi Gołombkowi z Laboratorium Badania Materiałów Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej za wykonanie badań z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Urszuli Stachewicz oraz **Joannie Knapczyk-Korczak** z Wydziału Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie za analizę ładunku powierzchniowego folii.

Oświadczam, że rozprawa doktorska pt. „Badania nad poprawą właściwości wytrzymałościowych tworzyw na osnowie biopolimerów” jest wynikiem mojej działalności twórczej i powstała bez niedozwolonego udziału osób trzecich, wszystkie wykorzystane przeze mnie materiały źródłowe i opracowania zostały w niej wymienione a napisana przez mnie praca nie narusza praw autorskich osób trzecich.

(podpis doktoranta)

SPIS TREŚCI

WYKAZ PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH CYKL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	1
UDZIAŁ DOKTORANTKI W OPRACOWANIU PUBLIKACJI	3
WYKAZ SKRÓTÓW	5
STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM	6
STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM	7
1. WPROWADZENIE	8
2. CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	11
3. PROBLEM I HIPOTEZA BADAWCZA	13
4. METODY BADAWCZE	15
4.1. OTRZYMYWANIE MATERIAŁÓW NA BAZIE POLISACHARYDÓW	15
4.2. WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE	16
4.3. WŁAŚCIWOŚCI HYDROFILOWE	18
4.4. WŁAŚCIWOŚCI BARIEROWE	18
4.5. MORFOLOGIA	19
4.6. WŁAŚCIWOŚCI ANTYBAKTERYJNE	20
4.7. ANALIZA TERMICZNA	20
4.8. SPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI Z TRANSFORMACJĄ FOURIERA	21
4.9. POTENCJAŁ ZETA	21
4.10. BIODEGRADACJA	21
4.11. ANALIZA ILOŚCIOWA I JAKOŚCIOWA	22
4.12. OZNACZENIE LICZBY KWASOWEJ, EPOKSYDOWEJ, JODOWEJ I ZMYDLANIA	22
4.13. SPEKTROSKOPIA MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO	22
4.14. TRANSPARENTNOŚĆ	23
4.15. ANALIZA STATYSTYCZNA	23
5. OMÓWIENIE WYNIKÓW	24
5.1 CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW B1 – B3 (I)	24
5.2 CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW B4 – B8 (II)	25
5.3 CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW B9 – B11 (III)	27
5.4 CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW B12 – B13 (IV)	29
5.5 CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW B14 (V)	30
6. PODSUMOWANIE	32
7. ŻYCIORYS DOKTORANTA	33
8. WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO	35
8.1 LICZBOWE PODSUMOWANIE DOROBKU	35
8.2 WYKAZ PUBLIKACJI I MONOGRAFII NIEWCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	35
8.3 STAŻE NAUKOWE	36
8.4 WYSTĄPIENIA NA KONFERENCJACH NAUKOWYCH	36
8.5 UDZIAŁ W PROJEKTACH NAUKOWYCH NIEZWIĄZANYCH Z DZIAŁALNOŚCIĄ ZAWODOWĄ DOKTORANTA	38
8.6 INNE OSIĄGNIĘCIA	38
9. BIBLIOGRAFIA	40

Wykaz publikacji stanowiących cykl rozprawy doktorskiej

Rozprawę doktorską stanowi cykl pięciu wymienionych poniżej publikacji. Doktorantka jest pierwszym autorem we wszystkich pracach wchodzących w skład rozprawy doktorskiej.

- I. **Janik, W.**, Wojtala, A., Pietruszka, A., Dudek, G., & Sabura, E. (2021). Environmentally Friendly Melt-Processed Chitosan/Starch Composites Modified with PVA and Lignin. *Polymers*, 13(16). <https://doi.org/10.3390/polym13162685>
IF: 4.329
Punktacja MNiSW: 100
- II. **Janik, W.**, Nowotarski, M., Shyntum, D. Y., Banaś, A., Krukiewicz, K., Kudła, S., & Dudek, G. (2022). Antibacterial and Biodegradable Polysaccharide-Based Films for Food Packaging Applications: Comparative Study. *Materials*, 15(9). <https://doi.org/10.3390/ma15093236>
IF: 3.623
Punktacja MNiSW: 140
- III. **Janik, W.**, Ledniowska, K., Nowotarski, M., Kudła, S., Knapczyk-Korczak, J., Stachewicz, U., Nowakowska-Bogdan, E., Sabura, E., Nosal-Kovalenko, H., Turczyn, R., & Dudek, G. (2022). Chitosan-based films with alternative eco-friendly plasticizers: Preparation, physicochemical properties and stability. *Carbohydrate Polymers*, 120277. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120277>
IF: 11.2
Punktacja MNiSW: 140
- IV. **Janik, W.**, Nowotarski, M., Ledniowska, K., Shyntum, D. Y., Krukiewicz, K., Turczyn, R., Sabura, E., Furgoł, S., Kudła, S., & Dudek, G. (2023). Modulation of physicochemical properties and antimicrobial activity of sodium alginate films through the use of chestnut extract and plasticizers. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38794-3>
IF: 4.996
Punktacja MNiSW: 140

- V. **Janik, W.**, Nowotarski, M., Ledniowska, K., Biernat, N., Abdullah, Shyntum, D. Y., Krukiewicz, K., Turczyn, R., Gołombek, K., & Dudek, G. (2023). Effect of Time on the Properties of Bio-Nanocomposite Films Based on Chitosan with Bio-Based Plasticizer Reinforced with Nanofiber Cellulose. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(17), <https://doi.org/10.3390/ijms241713205>

IF: 6.208

Punktacja MNiSW: 140

Sumaryczny IF: 30.356

Łączna liczba punktów MEiN: 660

Artykuły I–V wraz z towarzyszącymi im materiałami uzupełniającymi zostały dołączone w formie załącznika do niniejszej rozprawy i publikowane są za zgodą wydawców.

Ponadto doktorantka jest głównym twórcą poniższych zgłoszeń patentowych:

- I. P.438269 data zgłoszenia: 31.03.2020 r., Sposób wytwarzania kompozytów na bazie polimerów pochodzenia naturalnego; Mój udział wynosił 50%.
- II. P.441599 data zgłoszenia: 29.06.2022 r., Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie alginianu sodu; Mój udział wynosił 50%.
- III. P.441600 data zgłoszenia: 29.06.2022 r., Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie chitozanu; Mój udział wynosił 50%.
- IV. P.441601 data zgłoszenia: 29.06.2022 r., Mieszanina do wytworzenia aktywnej folii na bazie alginianu sodu; Mój udział wynosił 50%.
- V. P.441602 data zgłoszenia: 29.06.2022 r., Mieszanina do wytworzenia aktywnej folii na bazie chitozanu; Mój udział wynosił 50%.
- VI. P.445667 data zgłoszenia: 24.07.2023 r., Sposób wytwarzania wielowarstwowej folii na bazie skrobi termoplastycznej i przedzonego polilaktydu; Mój udział wynosił 50%.

Powyższe zgłoszenia nie uzyskały jeszcze ochrony patentowej i pozostają tajemnicą Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia". Z tego względu nie zostały one dołączone do załącznika niniejszej rozprawy.

Udział doktorantki w opracowaniu publikacji

- I. **Janik, W.**, Wojtala, A., Pietruszka, A., Dudek, G., & Sabura, E. (2021). Environmentally Friendly Melt-Processed Chitosan/Starch Composites Modified with PVA and Lignin. *Polymers*, 13(16). <https://doi.org/10.3390/polym13162685>

Mój udział polegał na współtworzeniu wspólnej koncepcji, wykonaniu badań laboratoryjnych, współtworzeniu metod badawczych, współudziale w analizie i interpretacji wyników, współtworzeniu oryginalnego manuskryptu, korekcie tekstu po recenzjach, przygotowaniu odpowiedzi do recenzentów, pełnieniu roli autora korespondencyjnego. Mój wkład szacuję na 60%.

- II. **Janik, W.**, Nowotarski, M., Shyntum, D. Y., Banaś, A., Krukiewicz, K., Kudła, S., & Dudek, G. (2022). Antibacterial and Biodegradable Polysaccharide-Based Films for Food Packaging Applications: Comparative Study. *Materials*, 15(9). <https://doi.org/10.3390/ma15093236>

Mój udział polegał na współtworzeniu wspólnej koncepcji, współtworzeniu metod badawczych, współudziale w analizie i interpretacji wyników, modyfikacji polimerów, współtworzeniu oryginalnego manuskryptu, korekcie tekstu po recenzjach, przygotowaniu odpowiedzi do recenzentów, pełnieniu roli autora korespondencyjnego. Mój wkład szacuję na 50%.

- III. **Janik, W.**, Ledniowska, K., Nowotarski, M., Kudła, S., Knapczyk-Korczak, J., Stachewicz, U., Nowakowska-Bogdan, E., Sabura, E., Nosal-Kovalenko, H., Turczyn, R., & Dudek, G. (2022). Chitosan-based films with alternative eco-friendly plasticizers: Preparation, physicochemical properties and stability. *Carbohydrate Polymers*, 120277. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120277>

Mój udział polegał na współtworzeniu wspólnej koncepcji, udziale w wykonaniu badań laboratoryjnych, współtworzeniu metod badawczych, współudziale w analizie i interpretacji wyników, współtworzeniu oryginalnego manuskryptu, korekcie tekstu po recenzjach, przygotowaniu odpowiedzi do recenzentów, pełnieniu roli autora korespondencyjnego. Mój wkład szacuję na 40%.

- IV. **Janik, W.**, Nowotarski, M., Ledniowska, K., Shyntum, D. Y., Krukiewicz, K., Turczyn, R., Sabura, E., Furgoł, S., Kudła, S., & Dudek, G. (2023). Modulation of physicochemical properties and antimicrobial activity of sodium alginate films through the use of chestnut extract and plasticizers. *Scientific Reports*, 13(1), <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38794-3>

Mój udział polegał na współtworzeniu wspólnej koncepcji, udziale w wykonaniu badań laboratoryjnych, współtworzeniu metod badawczych, współudziale w analizie i interpretacji wyników, współtworzeniu oryginalnego manuskryptu, korekcie tekstu po recenzjach, przygotowaniu odpowiedzi do recenzentów, pełnieniu roli autora korespondencyjnego. Mój wkład szacuję na 40%.

- V. **Janik, W.**, Nowotarski, M., Ledniowska, K., Biernat, N., Abdullah, Shyntum, D. Y., Krukiewicz, K., Turczyn, R., Gołombek, K., & Dudek, G. (2023). Effect of Time on the Properties of Bio-Nanocomposite Films Based on Chitosan with Bio-Based Plasticizer Reinforced with Nanofiber Cellulose. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(17), <https://doi.org/10.3390/ijms241713205>

Mój udział polegał na współtworzeniu wspólnej koncepcji, udziale w wykonaniu badań laboratoryjnych, współtworzeniu metod badawczych, współudziale w analizie i interpretacji wyników, współtworzeniu oryginalnego manuskryptu, korekcie tekstu po recenzjach, przygotowaniu odpowiedzi do recenzentów. Mój wkład szacuję na 40%.

Wykaz skrótów

- 1H NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (*ang. nuclear magnetic resonance spectroscopy*)
- CA – kąt zwilżania (*ang. contact angle*)
- DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa (*ang. differential scanning calorimetry*)
- DTG – różnicowa analiza termogravimetryczna (*ang. differential thermogravimetric analysis*)
- FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (*ang. Fourier-transform infrared spectroscopy*)
- GC/FID – chromatografia gazowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (*ang. gas chromatography with flame ionization detection*)
- GC/MS – chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (*ang. gas chromatography-mass spectroscopy*)
- MC – zawartość wilgoci (*ang. moisture content*)
- PLA – poli(kwas mlekowy), polilaktyd
- PVA – poli(alkohol winylowy)
- SD – stopień spęcznienia (*ang. swelling degree*)
- SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa (*ang. scanning electron microscope*)
- TG, TGA – analiza termogravimetryczna (*ang. thermogravimetric analysis*)
- TSM – rozpuszczalność w wodzie (*ang. total soluble matter*)
- WVP – przepuszczalność pary wodnej (*ang. water vapor permeability*)
- WVTR – współczynnik przenikalności pary wodnej (*ang. water vapor transmission rate*)

Streszczenie w języku polskim

Niniejsza rozprawa doktorska *Badania nad poprawą właściwości wytrzymałościowych tworzyw na osnowie biopolimerów* stanowi cykl pięciu publikacji (I – V) i porusza problem niekorzystnych właściwości wytrzymałościowych materiałów na bazie polisacharydów oraz przedstawia sposoby na jego rozwiązanie. Celem prac opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej było opracowanie innowacyjnych materiałów na bazie polisacharydów, mogących znaleźć zastosowanie w przemyśle opakowaniowym, na drodze modyfikacji wpływających na poprawę ich właściwości wytrzymałościowych. W tym celu przeprowadzono kompleksową analizę czternastu grup materiałów na bazie modyfikowanych polisacharydów.

Otrzymane materiały badano pod względem ich właściwości wytrzymałościowych (wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu), hydrofilowych (zawartość wilgoci, stopień pęcznienia, rozpuszczalność w wodzie, kąt zwilżania), właściwości barierowych (dla tlenu, dwutlenku węgla oraz pary wodnej), morfologii, właściwości antybakteryjnych, analizy termicznej (TGA oraz DSC), struktury chemicznej za pomocą metody FTIR, ładunku powierzchniowego za pomocą potencjału zeta, transparentności folii oraz ich biodegradacji. Dla zwiększenia wiarygodności przedstawianych wyników przeprowadzono ich analizę statystyczną.

W pracy I wykazano, że możliwe jest uzyskanie wytłaczalnego materiału na bazie chitozanu i skrobi, w którym udział chitozanu wynosił co najmniej 28 cg/g. Z kolei w pracy II udowodniono, że dzięki zastosowanym modyfikacjom, polegającym przede wszystkim na zastosowaniu ekstraktu z kasztanowca, możliwe jest uzyskanie antybakteryjnego materiału na bazie skrobi, alginianu sodu, chitozanu oraz ich blend, których rozpuszczalność w wodzie jest niższa lub porównywalna do wartości komercyjnie dostępnej folii PLA. W pracy III potwierdzono, że możliwe jest zsyntetyzowanie alternatywnych biomodyfikatorów, które nie tylko poprawiają właściwości materiałów na bazie chitozanu, ale także zapewniają ich stabilność w czasie. Zsyntetyzowane biomodyfikatory wykazały również pozytywny wpływ na właściwości wytrzymałościowe materiałów na bazie alginianu sodu IV, zwiększając jednocześnie antybakteryjne właściwości materiału. W końcowej pracy V wykazano, że możliwe jest uzyskanie hydrofobowego materiału na bazie chitozanu o poprawionych właściwościach wytrzymałościowych i antybakteryjnych oraz udowodniono, że możliwe jest określenie czasu, po którym właściwości biopolimeru stabilizują się.

Słowa kluczowe: skrobia, alginian sodu, chitozanu, polisacharydy, modyfikacje, biomodyfikatory, modyfikacje

Streszczenie w języku angielskim

The doctoral dissertation *Research on improving the mechanical properties of bio-polymer-based materials* consists of a series of five articles (I–V) and raises the problem of poor mechanical properties of polysaccharide-based materials along with its solution. The aim of the work was to develop innovative polysaccharide-based materials with potential applications in the packaging industry through modifications that improve their mechanical properties. For this purpose, a comprehensive analysis of fourteen groups of materials based on modified polysaccharides was carried out.

The obtained polysaccharide-based materials were tested for their mechanical properties (tensile strength and elongation at break), hydrophilic properties (moisture content, swelling degree, total soluble matter and contact angle), barrier properties (for oxygen, carbon dioxide and water vapor), morphology, antibacterial properties, thermal analysis (TGA and DSC), chemical structure by FTIR, surface charge by zeta potential, transparency and their biodegradability. To increase the reliability of the presented results, a statistical analysis was carried out.

In paper I, it was shown that it is possible to obtain an extrudable material based on chitosan and starch, in which the proportion of chitosan was at least 28 wt.%. On the other hand, in paper II it was proved that thanks to the applied modifications, consisting primarily in the use of chestnut extract, it is possible to obtain an antibacterial material based on starch, sodium alginate, chitosan and their blends, whose solubility in water was lower or comparable to the commercially available PLA film. In paper III, it was confirmed that it is possible to synthesize alternative biomodifiers that not only improve the properties of chitosan-based materials, but also ensure their stability over time. The synthesized biomodifiers showed also a positive effect on the mechanical properties of sodium alginate-based materials IV, increasing at the same time the antibacterial properties of the material. The final paper V showed that it is possible to obtain a hydrophobic chitosan-based material with improved mechanical and antibacterial properties, and proved that it is possible to determine the time after which the properties of the biopolymer stabilize.

Keywords: starch, sodium alginate, chitosan, polysaccharides, modifiers, biomodifiers, modifications

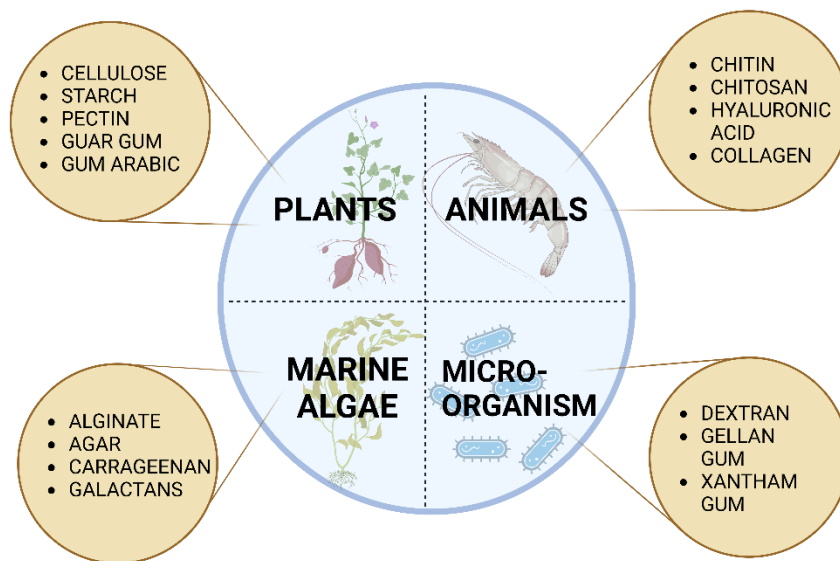
1. Wprowadzenie

Polimery są powszechnie stosowane jako materiały do pakowania żywności od wielu dziesięcioleci¹. Chronią i zachowują jakość produktów spożywczych, pomagając wydłużyć ich okres przydatności do spożycia. Tradycyjne polimery nie ulegają biodegradacji, generują duże ilości odpadów i w wielu przypadkach nie nadają się w pełni do recyklingu². Masowa konsumpcja takich materiałów przyczynia się do problemów środowiskowych, takich jak wyczerpywanie się zasobów naturalnych i zaśmiecanie środowiska. Jednak rosnąca świadomość społeczna na temat zagrożeń związanych z tworzywami sztucznymi i wynikająca z niej rosnąca presja konsumentów na poprawę zrównoważonego rozwoju skłania naukowców i producentów do opracowywania przyjaznych środowisku opakowań żywności³.

Na rynku obecne są już materiały na bazie biopolimerów, takich jak m.in. poli(kwas mlekowy) czy polihydroksyalkaniiany. Początkowo wydawało się, że mają one duży potencjał do zastąpienia tradycyjnych tworzyw sztucznych w przemyśle opakowań do żywności. Niestety, przeprowadzone badania wykazały z czasem, że materiały na bazie tych polimerów ulegają rozkładowi jedynie w przemysłowych procesach kompostowania i nie nadają się do kompostowania w warunkach naturalnych. Kluczowe są tutaj bowiem warunki i czas rozkładu poliestrów. W kompostowniach przemysłowych kompostuje się głównie resztki roślinne, które ulegają rozkładowi w kilka tygodni, natomiast rozkład poliestrów trwa od kilku do kilkunastu miesięcy. Ponadto niemożliwe jest ich wyselekcjonowanie z frakcji materiałów kompostowalnych, więc wszystkie rodzaje opakowań usuwa się i nie poddaje kompostowaniu. Przyczynia się to nie tylko do generowania odpadów, ale również do problemów podczas recyklingu tradycyjnych tworzyw sztucznych zmieszanych z materiałami na bazie biotworzyw.

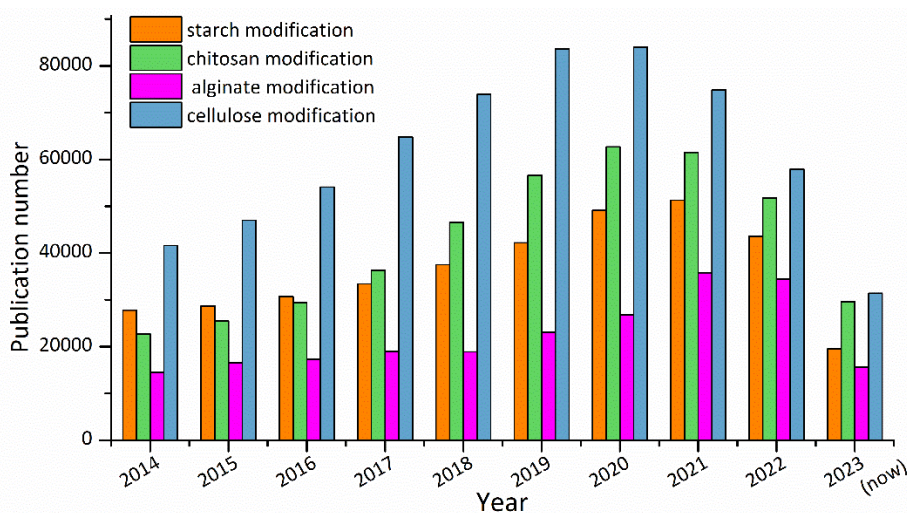
Konieczne jest zatem poszukiwanie alternatywnych rozwiązań, które pozwolą zastąpić w produktach jednorazowego użytku stosowane obecnie surowce pochodzenia petrochemicznego jak i surowce odnawialne o niewielkiej podatności na procesy biodegradacji, polimerami w pełni biodegradowalnymi w warunkach naturalnych. Taką alternatywą mogą być polisacharydy, nie tylko ze względu na ich pełną biodegradację, ale również ze względu na ich szeroką dostępność i niską cenę. Polisacharydy to polimery węglowodanowe składające się z powtarzających się jednostek monosacharydów, które są połączone wiązaniami glikozydowymi. Powstają one w procesie kondensacji reszt monosacharydowych poprzez wiązania hemiacetalowe lub hemiketalowe⁴. Ich źródłem mogą być rośliny (np. celuloza, skrobia i pektyna), zwierzęta (np. chityna, chitozan i kwas hialuronowy), algi morskie (np. alginian, agar i karagen) czy mikroorganizmy (dekstran, guma

gellan)^{5,6}. Wykaz naturalnych biopolimerów nadających się do zastosowań w opakowaniach żywności przedstawiono na Rys. 1. Są one biodegradowalne, biokompatybilne i nietoksyczne, co czyni je odpowiednimi do stosowania w medycynie, dostarczaniu leków i pakowaniu żywności^{4,5}.



Rysunek 1. Przykłady polisacharydów [artykuł przeglądowy, wysłany do recenzji 9.08.2023 r.].

Pomimo wielu zalet, polisacharydy wykazują niekorzystne właściwości wytrzymałościowe i barierowe oraz niską odporność na wodę, gdy są stosowane jako główny składnik powłok i folii do pakowania żywności^{4,7}. Jest to związane z ich hydrofilowymi właściwościami i krystaliczną strukturą, dlatego wiele właściwości folii na bazie polisacharydów zależy w dużej mierze od wilgotności otoczenia. W tym kontekście dużego znaczenia nabierają procesy modyfikacji polisacharydów, dzięki którym możliwe jest uzyskanie ich korzystnych struktur molekularnych^{8,9}. Przykładowe możliwości modyfikacji polisacharydów to łączenie ze sobą dwóch lub więcej biopolimerów lub łączenie ich z innymi składnikami, np. w wyniku procesu tzw. blendowania¹⁰. Modyfikacja polisacharydów stała się ważnym tematem badawczym w ostatnich latach, o czym świadczy ilość publikacji na ten temat, przedstawiona na Rys. 2. Według bazy danych Google Scholar, ponad 30% doniesień na temat modyfikacji polisacharydów dotyczy celulozy. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że jest ona najszerzej występującym polisacharydem w przyrodzie. Kolejne pozycje w rankingu zajmują publikacje poświęcone skrobi i chitozanie (po około 25%). Z kolei opisy modyfikacji materiałów na bazie alg stanowią około 15% tych publikacji.



Rysunek 2. Ilość publikacji związanych z modyfikacjami polisacharydów (Źródło: Google Scholar; użyte słowa kluczowe: starch modification, chitosan modification, alginate modification, cellulose modification. Dostęp: 5 maja 2023) [artykuł przeglądowy, wysłany do recenzji 9.08.2023 r.].

Niniejsza rozprawa doktorska obejmuje zagadnienia otrzymywania, modyfikacji i badania właściwości innowacyjnych materiałów na bazie trzech polisacharydów użytych w roli matrycy polimerowej, tj. skrobi, chitozanu i alginianu sodu, pod kątem określenia możliwości zastosowania ich jako materiałów opakowaniowych. W ramach tej rozprawy doktorskiej, składającej się z cyklu pięciu publikacji, rozważono dwie metody przetwórstwa projektowanych materiałów: metodę wylewania z roztworu (*ang. solvent casting*) (II, III, IV, V) oraz metodę termomechaniczną (I), będącą odwzorowaniem przemysłowo stosowanego wytłaczania. Rozważono modyfikacje polegające na tworzeniu blend (I, II), sieciowaniu (II, IV), plastyfikacji alternatywnymi plastyfikatorami zsyntetyzowanymi na potrzeby niniejszej pracy (III, IV, V) oraz wprowadzeniu ligniny (I) i nanonapełniaczy (V).

Dla każdej serii materiałów sprawdzono wpływ ich składu i sposobu modyfikacji na właściwości fizyko – chemiczne, takie jak właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu (I – V), hydrofilowe (I – V), barierowe (II – V), morfologiczne (I – V), antybakteryjne (II, IV, V), termiczne (I, III, IV, V), strukturalne (II – V), transparentność (V) oraz oceniono ich biodegradację (III). Zsyntetyzowane plastyfikatory zbadano pod względem ilościowym i jakościowym (III), oznaczono ich liczbę kwasową, epoksydową, jodową i zmydlania (III) oraz przeprowadzono analizę strukturalną (III). W celu zbadania wyżej wymienionych właściwości zastosowano następujące techniki: skaningową mikroskopię elektronową (SEM; I – V), spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR; II – V), termogravimetrię (TGA; I, III, IV, V), skaningową kalorymetrię różnicową (DSC; I, III, IV), chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (GC/MS; III), spektroskopię magnetycznego rezonansu jądowego (NMR; III) oraz spektroskopię UV/VIS (V).

2. Cel rozprawy doktorskiej

Głównym celem rozprawy doktorskiej opartej na cyklu publikacji (I– V) było opracowanie innowacyjnych materiałów na bazie polisacharydów, mogących znaleźć zastosowanie w przemyśle opakowaniowym, a także kompleksowa analiza czternastu grup tych materiałów pod kątem określenia ich właściwości wytrzymałościowych, hydrofilowych, barierowych, antibakteryjnych oraz ich struktury, morfologii i właściwości powierzchniowych.

Główne założenia badawcze obejmowały:

- Zaprojektowanie oraz wytworzenie wytłaczalnego materiału na bazie chitozanu i skrobi o zawartości wody nie przekraczającej 20 cg/g, w którym udział chitozanu będzie wynosił co najmniej 28 cg/g
- Zaprojektowanie oraz wytworzenie materiału na bazie modyfikowanych polimerów z grupy polisacharydów, tj. skrobi, chitozanu i alginianu sodu
- Zaprojektowanie oraz wytworzenie biomodyfikatorów poprawiających wybrane właściwości fizyko – chemiczne polimerów z grupy polisacharydów
- Określenie wpływu składu oraz metod wytwarzania poszczególnych materiałów na ich wybrane właściwości fizyko – chemiczne
- Określenie możliwości użycia substancji pochodzenia naturalnego, w tym produktów odpadowych, jako składników materiałów przydatnych do wytwarzania opakowań zgodnie z założeniami idei Gospodarki o Obiegu Zamkniętym.

Kluczowe zadania wykonane w ramach realizacji głównego celu rozprawy doktorskiej:

- Przeprowadzenie modyfikacji polimerów z grupy polisacharydów, tj. skrobi, chitozanu i alginianu sodu oraz opracowanie optymalnego składu materiałów o poprawionych właściwościach wytrzymałościowych, hydrofilowych, barierowych i antybakteryjnych
- Przeprowadzenie syntezy biomodyfikatorów o strukturze wskazującej na ich potencjalnie korzystne działanie w matrycy polisacharydów oraz weryfikacja skuteczności tego działania
- Opracowanie optymalnej metody przetwórstwa materiałów na bazie polisacharydów
- Wytworzenie materiałów na bazie modyfikowanych polisacharydów o poprawionych właściwościach fizyko – chemicznych
- Opracowanie programu badań oraz oznaczenie wybranych właściwości fizyko – chemicznych wytworzonych materiałów; ocena wpływu składu tych materiałów oraz zastosowanych metod modyfikacji i przetwórstwa na ich właściwości.

3. Problem i hipoteza badawcza

Głównym problemem badawczym do rozwiązania w trakcie niniejszej rozprawy doktorskiej było znalezienie efektywnych metod modyfikacji poprawiających właściwości użytkowe materiałów na bazie polimerów z grupy polisacharydów pozwalających na uzyskanie materiału o właściwościach zbliżonych do właściwości obecnie stosowanych biopolimerów na rynku, w tym przede wszystkim zmniejszenie ich hydrofilowości i poprawę ich właściwości wytrzymałościowych wraz z zahamowaniem ich pogarszania się w czasie.

Szczegółowe problemy badawcze podjęte w ramach opublikowanych artykułów sformułowane zostały następująco:

- Określenie składu i opracowanie sposobu wytwarzania materiału na bazie chitozanu i skrobi, w którym udział chitozanu będzie wynosił co najmniej 28 cg/g oraz o zawartości wody nie przekraczającej 20 cg/g, przeznaczonego do przetwórstwa metodą periodyczną bądź ciągłą (I). Problem ograniczenia wody w procesie przetwórstwa wyżej wymienionego materiału nie został do tej pory opisany w literaturze i był podstawą do opracowania zgłoszenia patentowego P.438269
- Określenie składu oraz metod modyfikacji materiału na bazie skrobi, chitozanu lub alginianu sodu mających na celu ograniczenie jego hydrofilowego charakteru, które pozwolą uzyskać materiał zbliżony właściwościami do PLA (II)
- Określenie składu oraz metod modyfikacji materiału na bazie chitozanu (III) lub alginianu sodu (IV) o poprawionych właściwościach hydrofilowych i wytrzymałościowych (III – IV), które nie ulegają pogorszeniu w czasie (III). Problem niekorzystnych właściwości wytrzymałościowych (III – IV) wyżej wymienionych materiałów i ich znaczącego pogarszania się w czasie (III) poprzez zastosowanie alternatywnych biomodyfikatorów (III – IV) nie został do tej pory opisany w literaturze; wyniki przedstawionych prac były podstawą do opracowania zgłoszeń patentowych P.441599, P.441600, P.441601 oraz P.441602
- Określenie składu oraz metod modyfikacji chitozanu w celu uzyskania hydrofobowego materiału o poprawionych właściwościach wytrzymałościowych wraz z określeniem zmian właściwości fizyko – chemicznych w czasie (V). Problem zdefiniowania czasu, po którym następuje stabilizacja właściwości biopolimerów nie został do tej pory opisany w literaturze.

Hipoteza badawcza w niniejszej pracy zakładała, że materiały wykonane z biopolimerów z grupy polisacharydów, dzięki przeprowadzonym działaniom, tj. doborowi składu, modyfikacjom i metodom przetwórstwa, mogą wykazywać właściwości fizyko – chemiczne zbliżone do właściwości tworzyw stosowanych obecnie w skali przemysłowej.

Szczegółowe hipotezy badawcze podjęte w ramach opublikowanych artykułów sformułowane zostały następująco:

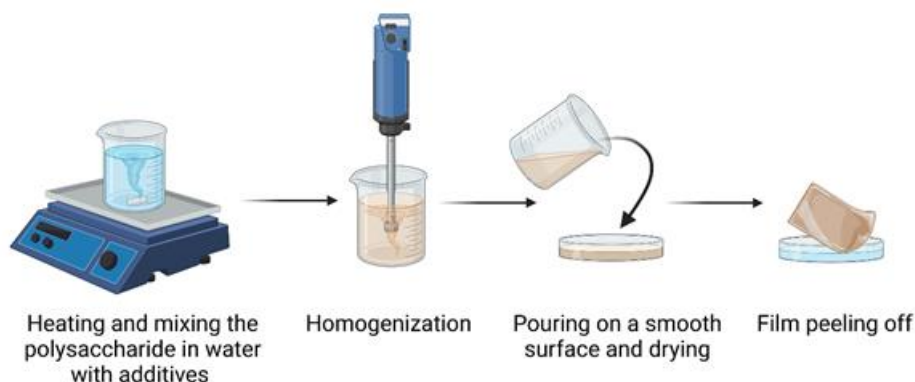
- Możliwe jest uzyskanie materiału na bazie chitozanu i skrobi, w którym udział chitozanu będzie wynosił co najmniej 28 cg/g przy znacznym ograniczeniu ilości wody w procesie jego wytwarzania; przewiduje się, że proces ten będzie realizowany przy użyciu typowych metod stosowanych w przemyśle, np. techniką wyciągania (I)
- Możliwe jest uzyskanie antybakteryjnego materiału na bazie skrobi, chitozanu lub alginianu sodu o właściwościach hydrofilowych zbliżonych do właściwości PLA (II)
- Możliwe jest zaprojektowanie alternatywnych biomodyfikatorów, które nie tylko poprawiają właściwości materiałów na bazie chitozanu (III) i alginianu sodu (IV), ale także zapewniają, że właściwości te nie pogarszają się wraz z upływem czasu (III)
- Możliwe jest uzyskanie antybakteryjnego i hydrofobowego materiału na bazie chitozanu o poprawionych właściwościach wytrzymałościowych (V)
- Możliwe jest określenie czasu, po którym właściwości biopolimeru stabilizują się. Oznaczenia właściwości końcowych takich biopolimerów powinny być wykonywane po upływie tego czasu (V)

4. Metody badawcze

4.1. Otrzymywanie materiałów na bazie polisacharydów

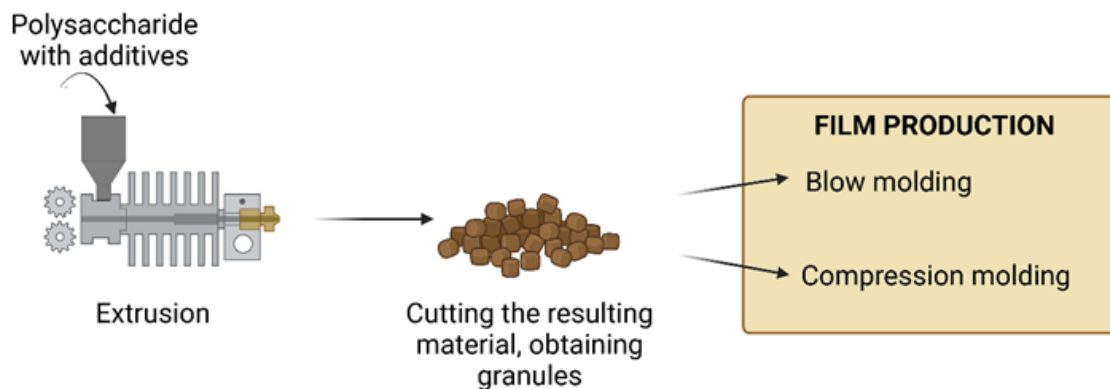
Materiały na bazie trzech modyfikowanych polimerów z grupy polisacharydów, tj. skrobi, chitozanu i alginianu sodu wytworzone zostały metodą wylewania z roztworu (I – V) oraz poprzez termomechaniczne przetwórstwo (I):

(A) Metoda wylewania z roztworu (Rys. 3): określoną ilość biopolimeru rozpuszcza się w wodzie lub w kwasowym roztworze wodnym z dodatkiem plastyfikatorów, mieszając mieszadłem magnetycznym. Następnie wprowadza się kolejne dodatki (ich rodzaj i sposób wprowadzenia zależy od zaplanowanej metody modyfikacji). Tak otrzymane próbki wylewa się na szalki Petriego i suszy w temperaturze pokojowej.



Rysunek 3. Metoda wylewania z roztworu [artykuł przeglądowy, wysłany do recenzji 9.08.2023 r.].

(B) Termomechaniczne przetwórstwo (Rys. 4): określoną ilość biopolimeru w postaci proszku miesza się ręcznie z plastyfikatorem. Następnie dodaje się odpowiednią ilość wody lub kwasowego roztworu wodnego i miesza dalej do uzyskania konsystencji pasty. Otrzymaną mieszaną przetwarza się termomechanicznie w mieszalniku periodycznym HaakePoly-Lab QC Reomix 600 w określonej temperaturze, czasie i szybkości obrotowej rotorów. Otrzymany w ten sposób materiał prasuje się na gorąco w określonej temperaturze, czasie i ciśnieniu.



Rysunek 4. Termomechaniczne przetwórstwo [artykuł przeglądowy, wysłany do recenzji 9.08.2023 r.].

Zestawienie biopolimerów modyfikowanych w niniejszej rozprawie doktorskiej znajduje się w tabeli 1.

4.2. Właściwości wytrzymałościowe

Właściwości wytrzymałościowe (I – V), tj. wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu uzyskanych materiałów na bazie biopolimerów zbadano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron 4466. Analizę przeprowadzono na próbkach w formie pasków o wymiarach 2 cm × 8 cm (II – V) oraz w formie wiosełek o wymiarach odcinka pomiarowego 3 cm × 1 cm (I). Próbki były rozciągane z prędkością 5 mm/min (II – V) oraz 100 mm/min (I) w temperaturze pokojowej.

Tabela 1. Zestawienie biopolimerów modyfikowanych w ramach niniejszej rozprawie doktorskiej.

Oznaczenie serii biomateriałów	Rodzaj biopolimeru	Nazwa próbek stosowana w publikacji – stosowana w niniejszej rozprawie	Krótką charakterystyka modyfikacji	Publikacja
B1	Chitozan, skrobia	CH1E – B1-1 , CH2E – B1-2	Plastyfikacja glicerolem i blendowanie z PVA	I
B2	Chitozan, skrobia	CH2L – B2	Plastyfikacja glicerolem i blendowanie z ligniną	I
B3	Chitozan, skrobia	CH1EL – B3-1 , CH1ELC – B3-2 , CH1ELCW – B3-3 , CH1M1L – B3-4 , CH2EL – B3-5 , CH2ELC – B3-6 , CH2ELCW – B3-7 , CH1M2L – B3-8	Plastyfikacja glicerolem i blendowanie z PVA i ligniną	I
B4	Skrobia	ST – B4	Plastyfikacja glicerolem, sieciowanie oksydowaną sacharozą, dodatek ekstraktu z kasztanowca	II
B5	Chitozan	CH – B5	Plastyfikacja glicerolem	II
B6	Alginiian sodu	ALG – B6	Plastyfikacja glicerolem, sieciowanie chlorkiem wapnia	II
B7	Skrobia, chitozan	STCH – B7	Plastyfikacja glicerolem, sieciowanie oksydowaną sacharozą	II
B8	Skrobia, alginiian sodu	STALG – B8	Plastyfikacja glicerolem, sieciowanie oksydowaną sacharozą	II
B9	Chitozan	GLY – B9-1 , SOR – B9-2	Plastyfikacja tradycyjnie stosowanymi plastyfikatorami	III
B10	Chitozan	EPOS – B10-1 , EPOP – B10-2	Plastyfikacja alternatywnymi plastyfikatorami dostępnymi handlowo	III
B11	Chitozan	OC – B11-1 , KBOL – B11-2 , EPKBOL – B11-3	Plastyfikacja alternatywnymi plastyfikatorami zsyntetyzowanymi w ramach niniejszej pracy	III
B12	Alginiian sodu	CP1 – B12-1 , CP2 – B12-2 , CP3 – B12-3	Plastyfikacja alternatywnymi plastyfikatorami dostępnymi handlowo, sieciowanie chlorkiem wapnia	IV
B13	Alginiian sodu	MP1 – B13-1 , MP2 – B13-2 , MP3 – B13-3	Plastyfikacja alternatywnymi plastyfikatorami zsyntetyzowanymi w ramach niniejszej pracy, sieciowanie chlorkiem wapnia	IV
B14	Chitozan	NC/0 – B14-1 , NC/7 – B14-2 , NC/14 – B14-3 , NC/30 – B14-4	Plastyfikacja alternatywnym plastyfikatorem, dodanie nanowłókien celulozy	V

4.3. Właściwości hydrofilowe

Właściwości hydrofilowe (I – V) uzyskanych materiałów na bazie biopolimerów zbadano za pomocą trzystopniowej metody grawimetrycznej (I – V) (zawartość wilgoci – MC, stopień pęcznienia – SD i rozpuszczalność w wodzie – TSM) oraz poprzez określenie wartości kąta zwilżania (II – V). Próbki o powierzchni 1 cm² zostały zważone (M1), wysuszone w temperaturze 100°C przez 24 godziny i ponownie zważone (M2).

$$MC(\%) = \frac{(M_1 - M_2)}{M_1} \times 100 \quad (1)$$

Następnie próbki umieszczono w 30 ml wody destylowanej, pozostawiono w temperaturze pokojowej na 24 godziny i ponownie zważono (M3).

$$SD(\%) = \frac{(M_3 - M_2)}{M_2} \times 100 \quad (2)$$

W ostatnim etapie próbki wysuszono w temperaturze 100°C przez 24 godziny i zważono (M4).

$$TSM(\%) = \frac{(M_2 - M_4)}{M_2} \times 100 \quad (3)$$

Kąt zwilżania powierzchni (II – V) uzyskanych materiałów na bazie biopolimerów mierzono za pomocą optycznego miernika kąta zwilżania i systemu analizy konturów (OCA15 firmy DataPhysic). Krople wody destylowanej (1 µL) badano w dziesięciu punktach na każdej próbce. Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze otoczenia (około 24°C).

4.4. Właściwości barierowe

Przepuszczalność tlenu i dwutlenku węgla (II – V) dla uzyskanych materiałów na bazie biopolimerów określono za pomocą aparatu izobarycznego. Próbki o okrągłej powierzchni 60 mm² były odgazowywane przez 24 godziny i kondycjonowane odpowiednim gazem w aparacie przed badaniem przez 2 godziny. Następnie komora dyfuzyjna została uszczelniona, a sprężony tlen (klasa 5.0) lub dwutlenek węgla (gaz techniczny) był dostarczany z kontrolowanym natężeniem przepływu w celu utrzymania stałego ciśnienia. Współczynnik przenikania został określony w następujący sposób:

$$P = \frac{V \times l}{S \times \Delta p} \quad (4)$$

gdzie V to przepływ objętościowy ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), l to grubość próbki (m), S to powierzchnia próbki (m^2), a Δp to różnica ciśnień po obu stronach próbki (Pa).

Współczynnik przenikania pary wodnej (WVTR) i przepuszczalność pary wodnej (WVP) (III – V) dla uzyskanych materiałów na bazie biopolimerów określono zgodnie z normą ASTM E96-02. Próbki w postaci krążków (o średnicy 24,64 mm) zostały zamontowane na szklanej kuwecie zawierającej żel krzemionkowy. Szklaną komorę testową umieszczono w eksykatorze z NaBr, który wytworzył różnicę ciśnień pary wodnej 2854,23 Pa. Komorę ważono siedem razy w odstępach 60-minutowych. Wartości WVTR i WVP określono w następujący sposób:

$$WVTR = \frac{\Delta m}{\Delta t A} \quad (5)$$

$$WVP = WVTR \times L \Delta p \quad (6)$$

gdzie $\Delta m/\Delta t$ to przyrost masy wilgoci w czasie (g/s), A to powierzchnia próbki (m^2), L to grubość próbki (mm), a Δp to różnica ciśnień (2854,23 Pa).

4.5. Morfologia

Morfologię uzyskanych materiałów na bazie biopolimerów badano (I – V) za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego HITACHI TM3000 przy napięciu przyspieszającym 10 kV (I), Phenom ProX (II – IV) przy napięciu przyspieszającym 10 kV, ZEISS Supra 35 (V) przy napięciu przyspieszającym 10 kV oraz profilometru optycznego Filmetrics Profilm 3D, KLA Co. (IV). Chropowatość powierzchni (III) uzyskano zgodnie z normą ISO 25178 za pomocą arytmetycznego średniego parametru chropowatości powierzchni (S_a). Badania zostały wykonane w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej oraz w Laboratorium Badania Materiałów Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej.

Do wizualizacji i analizy morfologii patogenów (V) wykorzystano również skaningowy mikroskop elektronowy (Phenom ProX) przy napięciu przyspieszającym 15 kV. Materiały zostały najpierw utrwalone aldehydem glutarowym na 24 godziny i odwodnione poprzez zanurzenie próbek w roztworach etanolu, a następnie suszone przez 24 godziny w temperaturze 50°C. Następnie próbki zostały napyłone warstwą złota (20 min, 20 mA;

Q150R Quorum Technologies, Lewes, UK). Badania zostały wykonane w Centrum Biotechnologii Politechniki Śląskiej.

4.6. Właściwości antybakteryjne

Aktywność przeciwdrobnoustrojową uzyskanych materiałów na bazie biopolimerów określono wobec *Escherichia coli* ATCC25922 (II, IV, V), *Staphylococcus epidermidis* ATCC12228 (II, IV), *Candida albicans* ATCC18804 (II, IV, V) oraz *Staphylococcus aureus* ATCC25923 (V). Próbki w postaci krążków (o średnicy 10 mm) umieszczano w płytkach zawierających 200 μ l pożywki minimalnej M9 uzupełnionej glukozą jako jedynym źródłem węgla. Następnie do każdej studzienki zaszczepiono 20 μ l docelowej kultury bakteryjnej, znormalizowanej do 10⁴ CFU/ml i inkubowano przez noc w 37°C z wytrząsaniem przy 150 rpm. Hodowle nocne były seryjnie rozcieńczane w wodzie destylowanej i umieszczane na agarze LB w celu określenia CFU/ml odzyskanych docelowych bakterii. Wszystkie eksperymenty zostały przeprowadzone w trzech powtórzeniach. Badania zostały wykonane w Centrum Biotechnologii Politechniki Śląskiej.

4.7. Analiza termiczna

Analizę termogravimetryczną (TGA) (I, III, IV, V) przeprowadzono dla uzyskanych materiałów na bazie biopolimerów przy użyciu wagi termicznej Mettler Toledo TGA 2. Próbki (ok. 5 mg (I, IV), oraz ok. 10 mg (III, V)) ogrzewano w otwartym tyglu platynowym (Pt 70 μ L), w zakresie temperatur od 30 do 800°C przy szybkości ogrzewania $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ (I, IV) oraz $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ (III, V), w dynamicznej (100 ml/min) atmosferze azotu (atmosfera obojętna) lub powietrza (atmosfera utleniająca). Mierzono dwa parametry: temperaturę początku degradacji (T_{onset}), temperaturę maksymalnej degradacji (T_{peak}) i ubytek masy przy odparowaniu wody (Δm). Termogramy (krzywe termogravimetryczne (TG) i pochodne krzywe termogravimetryczne (DTG) analizowano za pomocą oprogramowania STARe Thermal Analysis Software.

Pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) (I, III, IV) przeprowadzono dla uzyskanych materiałów na bazie biopolimerów przy użyciu różnicowego kalorymetru

skaningowego Mettler Toledo DSC 822e. Próbkę (ok. 5 mg (I, IV), ok. 10 mg (III)) ogrzewano w aluminiowym tyglu (Al 40 μ L) zamkniętym perforowaną pokrywką (0,5 mm), w dynamicznej (50 ml/min) atmosferze azotu, w zakresie temperatur od 0 do 300°C przy szybkości ogrzewania $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.8. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) została wykonana w celu identyfikacji struktury chemicznej uzyskanych materiałów na bazie biopolimerów (II – V) oraz zsyntetyzowanych plastyfikatorów (III). Widma FTIR zostały zmierzone przy użyciu spektrometru Spectrum Two (Perkin Elmer). Widma uśredniono dla 25 skanów zarejestrowanych z rozdzielczością 2 cm^{-1} w zakresie od 4000 do 650 cm^{-1} .

4.9. Potencjał zeta

Ładunek powierzchniowy (III) uzyskanych materiałów na bazie biopolimerów oceniano za pomocą potencjału zeta na granicy faz folia – woda. Strumieniowy potencjał zeta mierzono za pomocą analizatora elektrokinetycznego (SurPASS 3, Anton Paar, Austria). Pomiar potencjału zeta przeprowadzono przy stałym pH=5,85. Badania zostały wykonane na Wydziale Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie.

4.10. Biodegradacja

Biodegradację uzyskanych materiałów na bazie biopolimerów (III) badano metodą degradacji w glebie. Małe kawałki suchych próbek (2×3 cm) zakopano 5 cm pod powierzchnią gleby w plastikowych pojemnikach. Codziennie do próbek dodawano około 10 ml wody, aby utrzymać wilgotność gleby na poziomie 40%. Po 15 dniach inkubacji w temperaturze $25 \pm 1,0^\circ\text{C}$ zmierzono końcową masę próbek. Zdolność gleby do degradacji obliczono jako procent utraty masy w stosunku do masy początkowej.

4.11. Analiza ilościowa i jakościowa

Do analizy ilościowej związków w zsyntetyzowanych plastyfikatorach (III) wykorzystano chromatograf gazowy PerkinElmer Autosystem XL z wtryskiwaczem na kolumnie, kapilarną kolumną chromatograficzną ZB-5HT i detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Temperatura dla wtryskiwacza wynosiła 50°C, a dla detektora 380°C. Jako gazu nośnego użyto helu pod ciśnieniem 70 kPa w trybie temperaturowym zaprogramowanym od 50 do 370°C.

Do jakościowej identyfikacji składników w zsyntetyzowanych plastyfikatorach (III) użyto chromatografu gazowego Agilent Technologies 7890A z oprogramowaniem Mass Hunter, kolumny kapilarnej DB-5HT i detektora masowego (MSD typ 7000 GC/MS Triple Quad) w trybie temperaturowym zaprogramowanym od 80 do 340°C.

4.12. Oznaczenie liczby kwasowej, epoksydowej, jodowej i zmydlania

Wartości liczby kwasowej, epoksydowej, jodowej i zmydlania (III) uzyskanych plastyfikatorów oznaczono odpowiednio według norm PN-EN 14104:2004, PN-C-89085-13:1987, PN 87/C-04281:1987 i PN-EN ISO 3657:2004. Odejmując liczbę kwasową od liczby zmydlania, obliczono liczbę estrową. Zawartość wody oznaczono przy użyciu zestawu miareczkowego 870 KF Titrino Plus (Metrohm), zgodnie z normą PN-ISO 760:2001.

4.13. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Analizę ¹H NMR (III) przeprowadzono dla zsyntetyzowanych plastyfikatorów za pomocą spektrometru Varian UNITY INOVA 300 MHz w CDCl₃ jako rozpuszczalniku i wzorcu wewnętrznym TMS. Badania zostały wykonane w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej.

4.14. Transparentność

Transparentność folii (**V**) zmierzono za pomocą spektrofotometrii UV-Vis (Hewlett Packard 8453 UV/Vis Diode Array Spectrophotometer) w zakresie długości fal od 450 nm do 1000 nm. Badania zostały wykonane w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej.

4.15. Analiza statystyczna

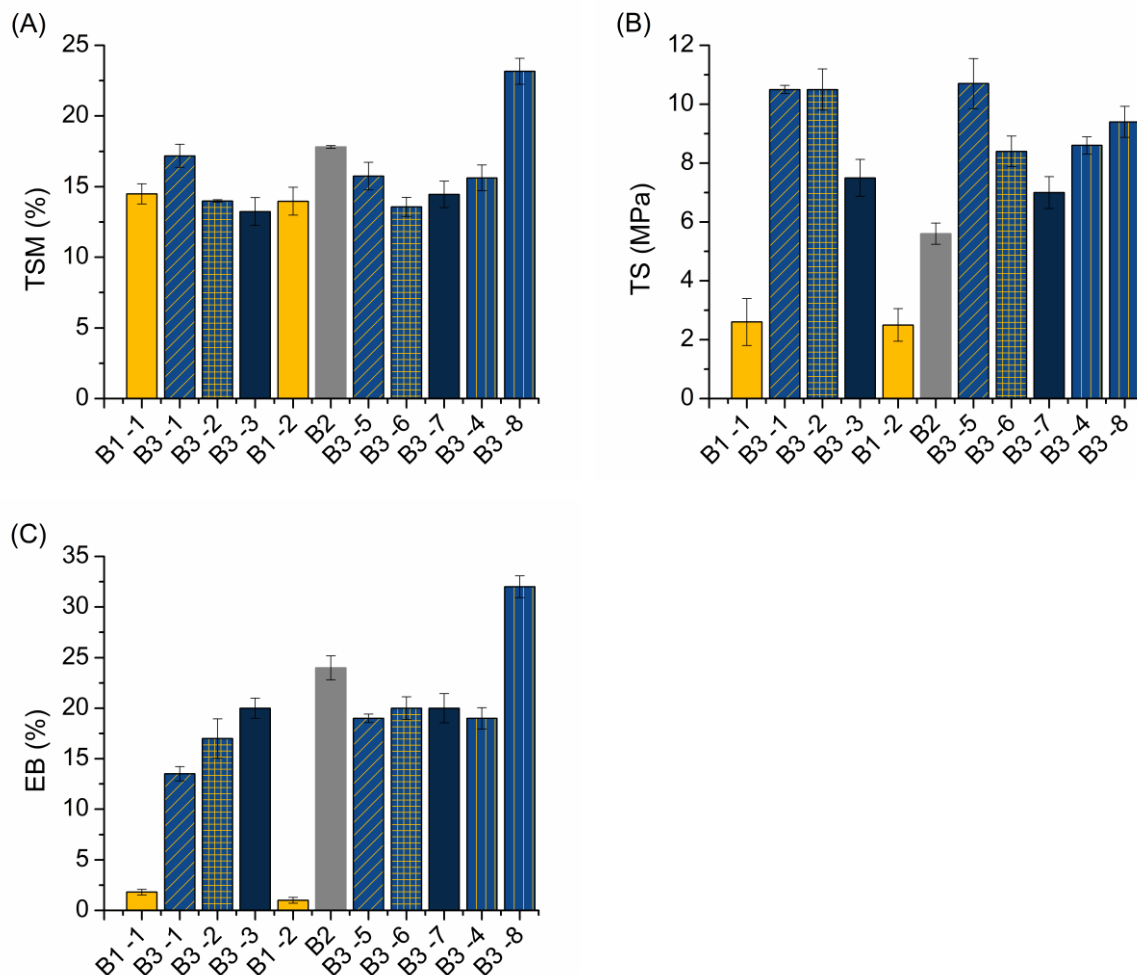
Dane eksperymentalne analizowano pod kątem istotności statystycznej (**II – V**) za pomocą analizy wariancji (ANOVA) i testu wielokrotnego zakresu Tukeya przy poziomie istotności $p < 0,05$. Dane zostały ocenione przez OriginPro 8.5.0 (OriginLab, Northampton, MA, USA).

5. Omówienie wyników

5.1 Charakterystyka właściwości materiałów B1 – B3 (I)

W celu otrzymania wyftaczalnego materiału na bazie chitozanu i skrobi o niskiej zawartości wody, w którym udział chitozanu nie będzie mniejszy niż 28 cg/g, konieczne jest określenie jego składu, sposobu modyfikacji i parametrów przetwórczych. W pracy (I) wykorzystano dwa rodzaje chitozanu, różniące się między sobą masą cząsteczkową, oraz zaproponowano dodanie ligniny (B3-1, B3-2, B3-3, B2, B3-5, B3-6, B3-7, B3-4, B3-8) oraz PVA (B1-1, B3-1, B3-2, B3-3, B1-2, B3-5, B3-6, B3-7, B3-4, B3-8) - jako substancji poprawiających przetwórstwo oraz glicerolu - jako plastyfikatora. Próbkę uzyskano metodą przetwórstwa termomechanicznego, po czym zbadano ich właściwości, w tym przede wszystkim właściwości hydrofilowe i wytrzymałościowe. Wyniki wykazały, że dodatek ligniny i PVA do chitozanu nie miał znaczącego wpływu na hydrofilowość otrzymanych materiałów (Rys. 5A); ich rozpuszczalność w wodzie była na porównywalnym poziomie. Znaczący wpływ dodatku ligniny i PVA odnotowano w przypadku właściwości wytrzymałościowych (Rys. 5A i 5B). Stwierdzono, że dodatek ligniny (B3-1) w ilości 5 cg/g powoduje około 80% wzrost wytrzymałości na zerwanie i około 90% wzrost wydłużenia względnego przy zerwaniu, w porównaniu do próbki bez udziału ligniny (B1-1). Dodatek PVA (B3-5) również zwiększa wytrzymałość na rozciąganie o około 50%, natomiast zmniejsza wydłużenie przy zerwaniu o około 20% w porównaniu do próbki z dodatkiem ligniny (B2). Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla próbek zawierających oba składniki, tj. ligninę i PVA (B3-8). Wytrzymałość na zerwanie była o około 70% wyższa niż dla próby z PVA bez ligniny (B1-1) oraz o około 40% wyższa niż dla próby z ligniną lecz bez PVA (B2). Z kolei właściwości wydłużenia względnego przy zerwaniu były o około 87% wyższe w porównaniu do próby z PVA bez ligniny (B1-1) oraz o około 20% wyższe niż dla próby z ligniną lecz bez PVA (B2). Próby modyfikacji chitozanu otrzymywanego metodą termomechanicznego przetwórstwa, prowadzone w celu poprawy jego właściwości fizyko – chemicznych, nie zostały jeszcze objęte ochroną patentową i ze względu na wdrożeniowy charakter tych prac, ich wyniki pozostają tajemnicą Pracodawcy Doktorantki, tj. Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej

"Blachownia". Z tego względu nie zostały one dołączone do tej rozprawy, a dalsze próby (II – V) prowadzono z wykorzystaniem metody wylewania z roztworu.

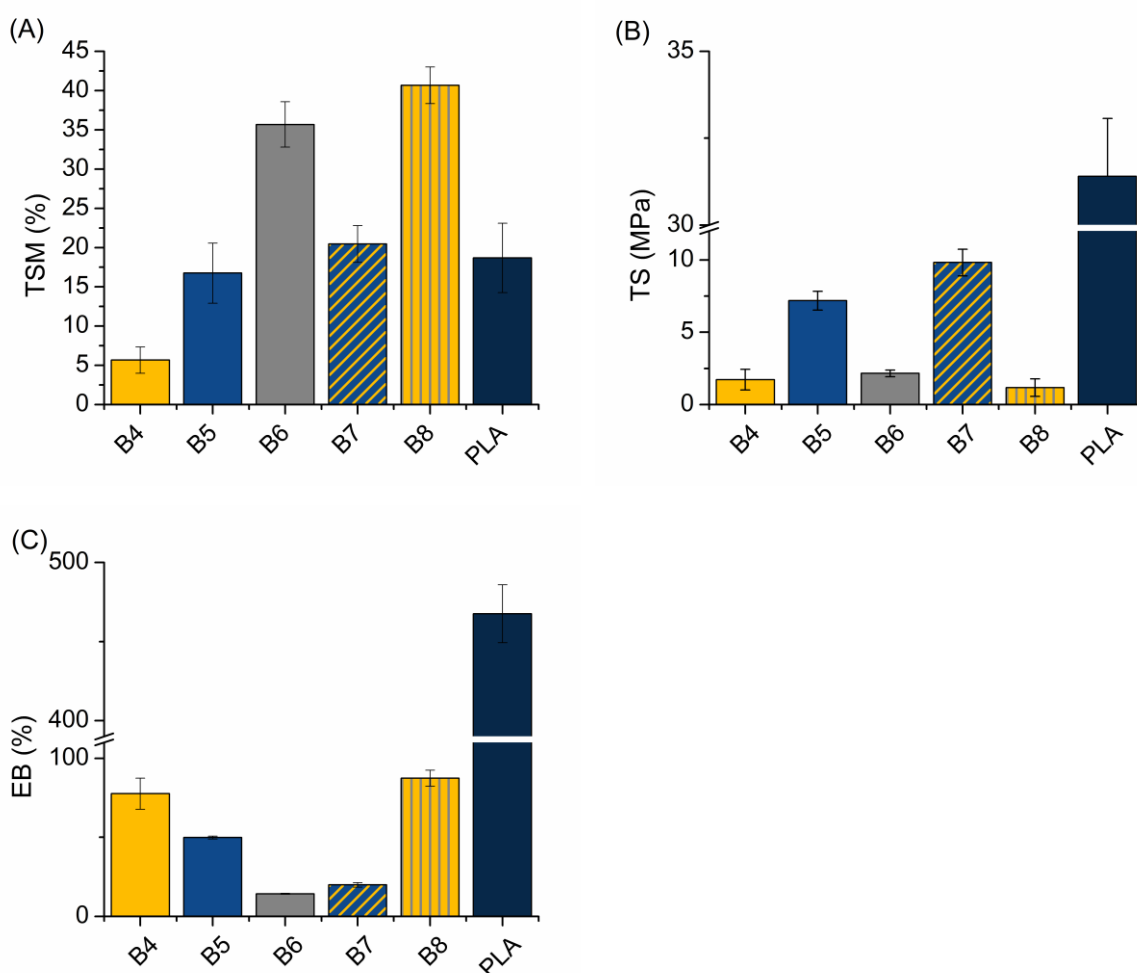


Rysunek 5. Rozpuszczalność w wodzie (A), wytrzymałość na zerwanie (B) oraz wydłużenie względne przy zerwaniu (C) dla serii prób B1 – B3 [I].

5.2 Charakterystyka właściwości materiałów B4 – B8 (II)

W celu otrzymania materiału o ograniczonej hydrofilowości, na bazie skrobi, chitozanu i alginianu sodu, konieczne jest określenie jego składu oraz jego sposobu modyfikacji. W pracy (II) zaproponowano folie na bazie skrobi (B4), chitozanu (B5), alginianu sodu (B6), blend: skrobi i chitozanu (B7) oraz skrobi i alginianu sodu (B8), z użyciem glicerolu jako plastyfikatora (B4 – B8), ekstraktu kasztanowca jako składnika antybakteryjnego (B4 – B8) oraz oksydowanej sacharozy (B4, B7) i chlorku wapnia (B6, B8) jako czynnika sieciującego. Folie uzyskano metodą wylewania z roztworu, po czym zbadano ich właściwości, w tym przede wszystkim właściwości

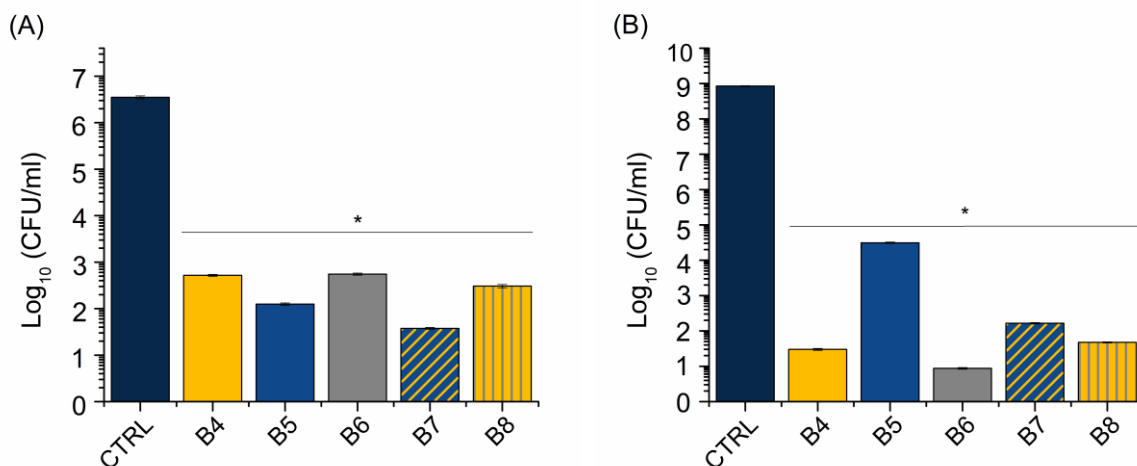
hydrofilowe, wytrzymałościowe i antybakteryjne, porównując je do właściwości komercyjnie dostępnej folii PLA. Uzyskane folie (B4, B5, B7) cechowały się rozpuszczalnością w wodzie na poziomie niższym o około 70% (B4) lub porównywalnym (B5, B7) do folii PLA (Rys. 6A). Ponadto blendy skrobi i chitozanu plastyfikowane glicerolem i usieciowane oksydowaną sacharozą (B7) wykazują wartości wytrzymałości na zerwanie wyższe o około 83% niż folie na bazie samej skrobi (B4) oraz o około 26% w porównaniu do samego chitozanu (B5) (Rys. 6B).



Rysunek 6. Rozpuszczalność w wodzie (A), wytrzymałość na zerwanie (B) oraz wydłużenie względne przy zerwaniu (C) dla serii prób B4 – B8 [II].

Odwrotną sytuację zaobserwowano natomiast w przypadku wydłużenia względnego przy zerwaniu, próbka B7 wykazała bowiem wartości niższe o około 74% i o około 60% w porównaniu do, odpowiednio, B4 i B5 (Rys. 6C). Ważną zaletą folii na bazie polisacharydów zawierających ekstrakt z kasztanowca są ich właściwości antybakteryjne względem *S. epidermidis* (Rys. 7A) oraz *E. coli* (Rys. 7B). Porównując właściwości wytrzymałościowe

próbek B4, B5 oraz B7 do właściwości komercyjnie dostępnej folii PLA stwierdzono, że wciąż są one niewystarczające. Było to przedmiotem dalszych badań w pracach III – V.

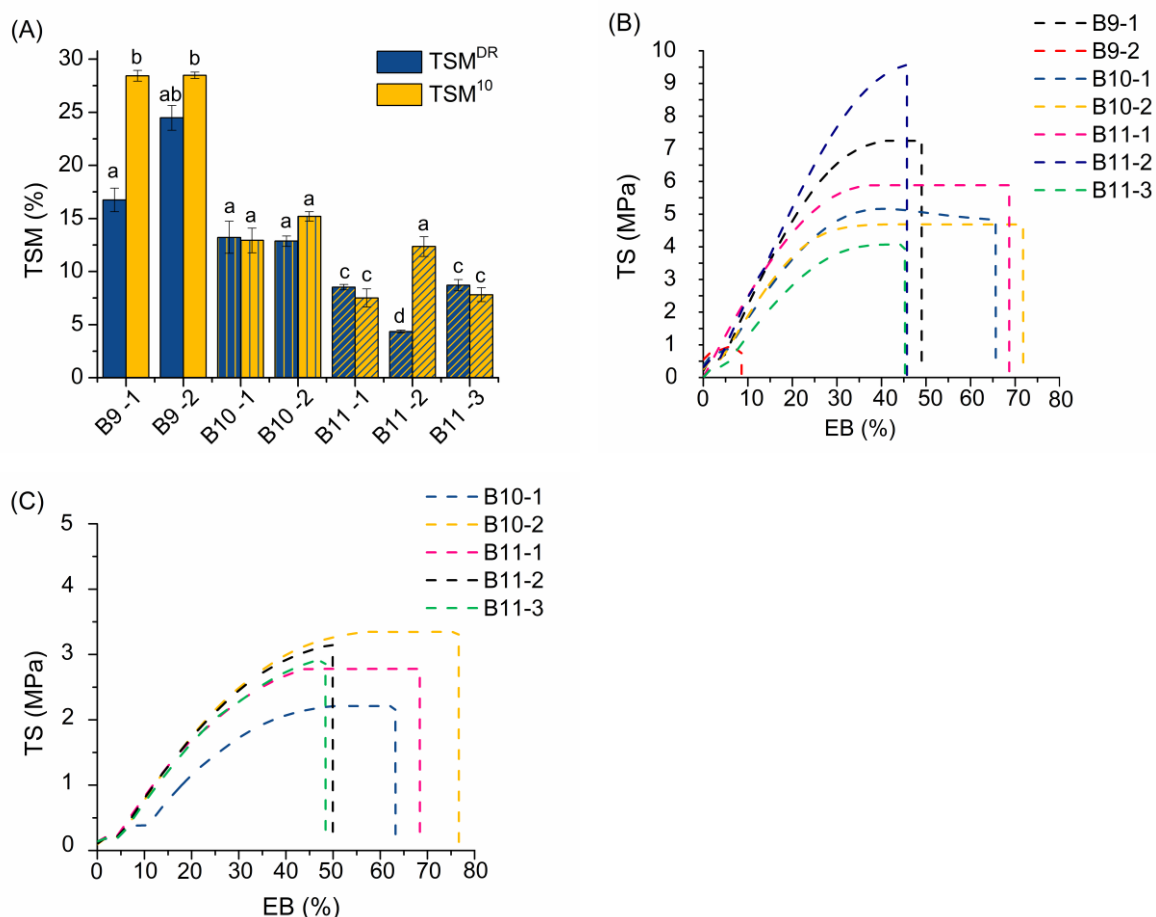


Rysunek 7. Aktywność przeciwdrobnoustrojowa wobec *S. epidermidis* (A) oraz *E. coli* (B) dla serii prób B4 – B8 [III].

5.3 Charakterystyka właściwości materiałów B9 – B11 (III)

W celu otrzymania materiału na bazie chitozanu o ograniczonej hydrofilowości i poprawionych właściwościach wytrzymałościowych, które nie ulegają pogorszeniu w czasie, konieczne jest zastąpienie glicerolu plastyfikatorem o mniejszej migracji. W pracy (III) zaproponowano wytworzenie folii na bazie chitozanu poprzez jego uplastycznienie dwoma plastyfikatorami dostępnymi handlowo, tj. epoksydowanym olejem sojowym (B10-1) bądź palmowym (B10-2), a także trzema plastyfikatorami zsyntetyzowanymi na potrzeby tej pracy, tj. mieszaniną estrów na bazie glikolu propylenowego i kwasu octowego (B11-1), mieszaniną estrów na bazie glikolu propylenowego, kwasu octowego i kwasu bursztynowego (B11-2) bądź mieszaniną epoksydowanych estrów na bazie glikolu propylenowego, kwasu octowego i kwasu bursztynowego (B11-3). Folie uzyskano metodą wylewania z roztworu i porównano je do folii na bazie chitozanu uplastycznionego glicerolem (B9-1) bądź sorbitolem (B9-2), badając m.in. ich właściwości hydrofilowe i wytrzymałościowe, bezpośrednio po przygotowaniu oraz po 10 miesiącach. Otrzymane wyniki wskazują, że folie z serii B10 i B11 cechują się znacząco niższą rozpuszczalnością w wodzie niż folie B9 (o około 35% dla próbek badanych bezpośrednio po przygotowaniu i o około 65% dla próbek badanych po 10 miesiącach) (Rys. 8A). Ponadto wykazano, że folie B11, zawierające syntetyzowane w tej

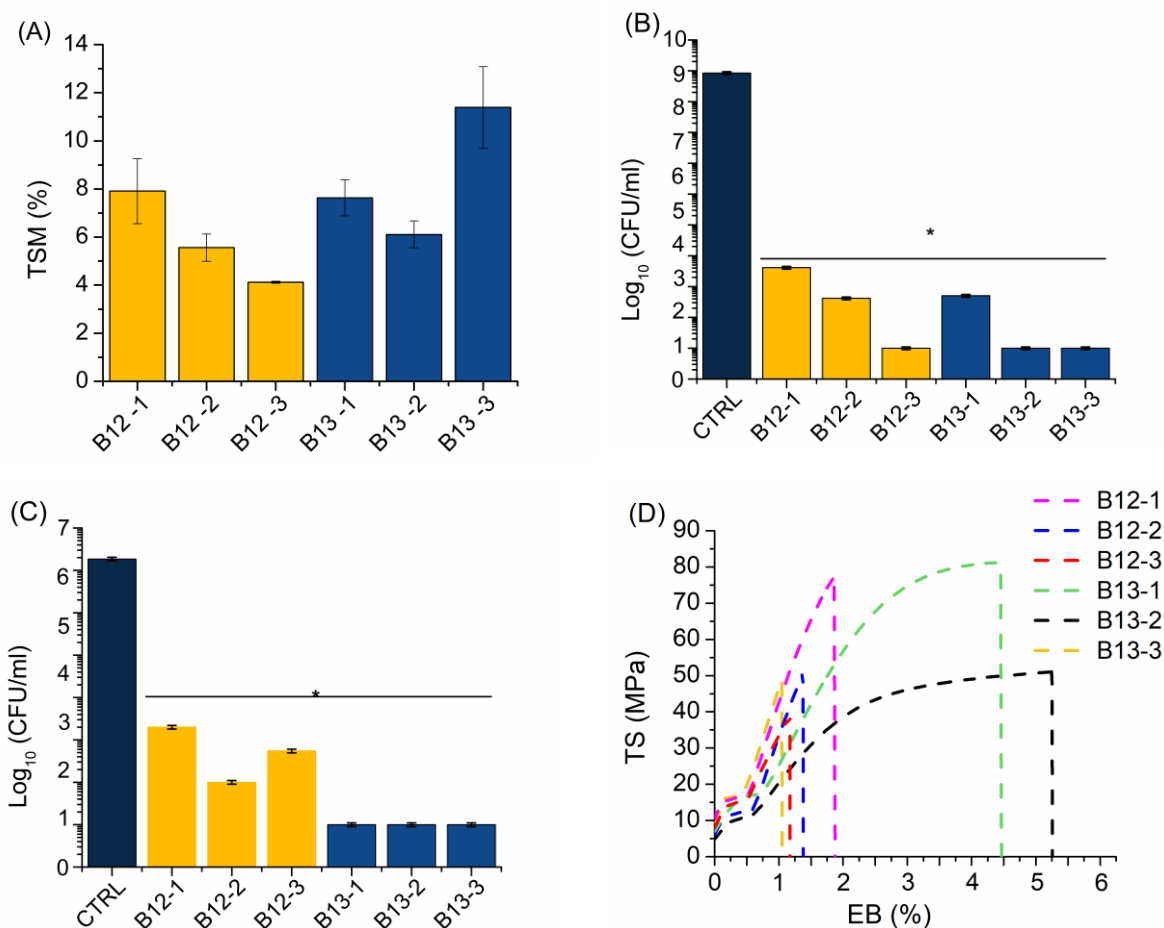
pracy plastyfikatory, posiadają wyższe właściwości wytrzymałościowe niż folie zawierające tradycyjne plastyfikatory (B9) (Rys. 8B). Co ważne, właściwości te w przypadku folii B11 nie uległy pogorszeniu po 10 miesiącach, natomiast właściwości folii (B9) znacząco się obniżyły po tym czasie. Przeprowadzone badania wykazały, że najskuteczniejszym plastyfikatorem folii chitozanowych była mieszanka estrów na bazie glikolu propylenowego i kwasu octowego, zastosowana w próbce B11-1. Próbka ta wykazała o około 35% wyższe wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu w porównaniu do próbki B9-1; wartości te pozostały niezmiennie po 10 miesiącach (Rys. 8C).



Rysunek 8. Rozpuszczalność w wodzie (A), krzywe naprężenie-odkształcenie dla materiałów badanych bezpośrednio po przygotowaniu (B) oraz badanych po 10 miesiącach (C) dla serii prób B9–B11. TSM^{DR} - rozpuszczalność dla materiałów badanych bezpośrednio po przygotowaniu, TSM¹⁰ - rozpuszczalność badana po 10 miesiącach [III].

5.4 Charakterystyka właściwości materiałów B12 – B13 (IV)

W celu sprawdzenia możliwości poprawy właściwości wytrzymałościowych oraz hydrofobowych folii wytwarzanych na bazie alginianu sodu określono wpływ poprzednio zsyntetyzowanych plastyfikatorów (III), tj. mieszaniny estrów na bazie glikolu propylenowego i kwasu octowego (B13-1), mieszaniny estrów na bazie glikolu propylenowego, kwasu octowego i kwasu bursztynowego (B13-2) oraz mieszaniny epoksydowanych estrów na bazie glikolu propylenowego, kwasu octowego i kwasu bursztynowego (B13-3). Folie uzyskano metodą wylewania z roztworu, po czym ich właściwości porównano do właściwości folii na bazie alginianu sodu uplastycznionego glicerolem (B12-1), epoksydowanym olejem sojowym (B12-2) bądź epoksydowanym olejem palmowym (B12-3). Przedmiotem badań były m.in. właściwości hydrofilowe, antybakteryjne i wytrzymałościowe. Dodatkiem antybakteryjnym był ekstrakt kasztanowca. Uzyskane wyniki wskazują, że wszystkie badane folie mają charakter hydrofilowy (kąt zwilżania $<90^\circ$), a folie z serii B13 cechowały się porównywalną (B13-1, B13-2) lub o około 30% wyższą (B13-3) rozpuszczalnością w wodzie niż folie z serii B12 (Rys. 9A). Ponadto stwierdzono, że obecność plastyfikatorów, zarówno z serii B12 jak i B13, zwiększa aktywność przeciwbakteryjną folii zarówno względem szczepów bakterii *E. coli* (Rys. 9B) jak i *S. epidermidis* (Rys. 9C). Najwyższą aktywność przeciwbakteryjną wykazywały folie B13-2 i B13-3; była ona o około 80% wyższa w porównaniu do serii B12. Wynikało to z synergicznego działania ekstraktu kasztanowca i zsyntetyzowanych plastyfikatorów. Ponadto wykazano, że folia zawierająca mieszaninę estrów glikolu propylenowego i kwasu octowego (B13-1) oraz mieszaninę glikolu propylenowego, kwasu octowego i kwasu bursztynowego (B13-2) cechuje się najkorzystniejszymi właściwościami wytrzymałościowymi (Rys. 9D). Wartości wytrzymałości na rozciąganie próbki B13-1 były porównywalne z próbką B12-1, a próbki B13-2 były o około 30% niższe w odniesieniu do próbki B12-1. Z kolei wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu, zarówno dla próbki B13-1 jak i dla B12-1, były o około 60% wyższe niż próbki B12-1.

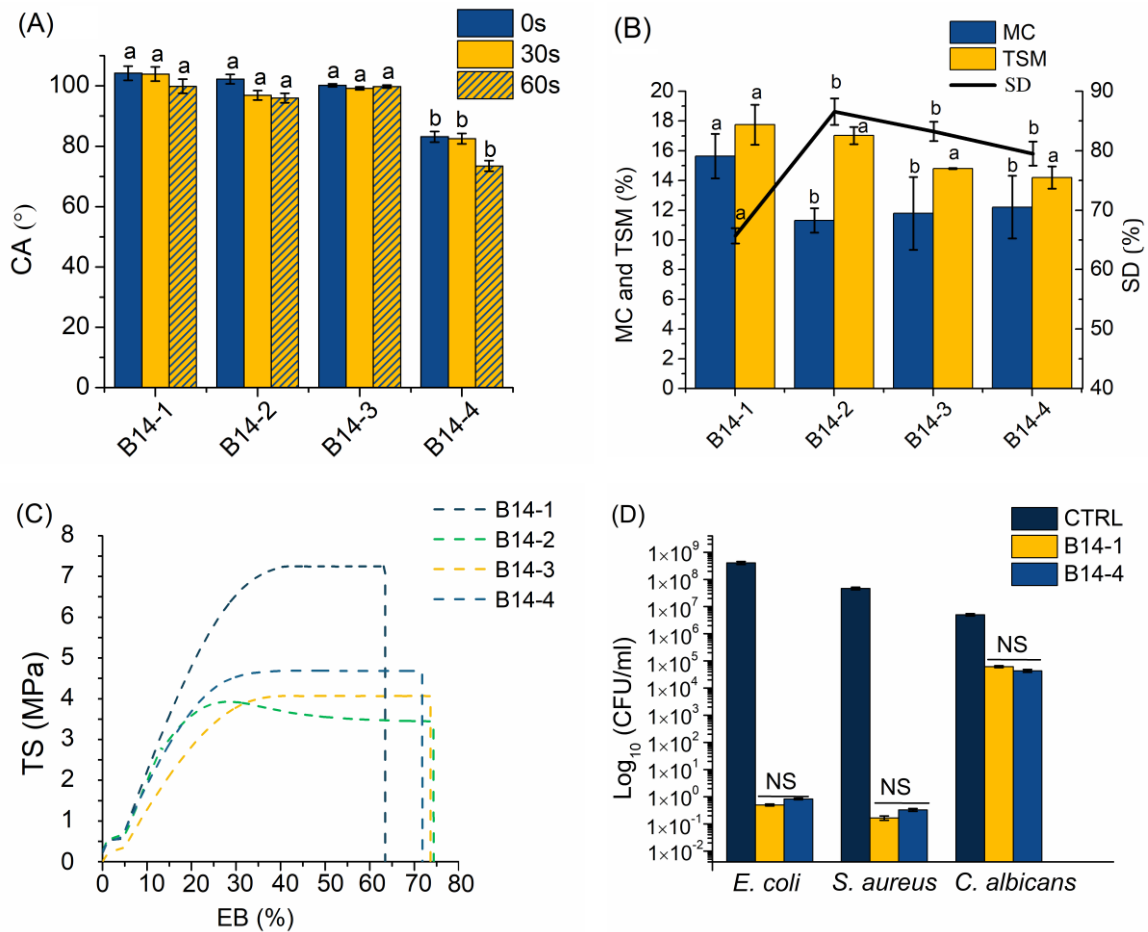


Rysunek 9. Rozpuszczalność w wodzie (A), aktywność przeciwdrobnoustrojowa wobec *E. coli* (B), *S. epidermidis* (C) oraz krzywe naprężenie-odkształcenie (D) dla serii prób B12 – B13 [IV].

5.5 Charakterystyka właściwości materiałów B14 (V)

W celu dalszej poprawy właściwości wytrzymałościowych i ograniczenia hydrofilowego charakteru folii na bazie chitozanu zaproponowano, oprócz użycia w roli plastyfikatora mieszaniny estrów glikolu propylenowego i kwasu octowego, zastosowanie nanowłókien celulozy jako wypełniacza. W pracy zamieszczono wyniki otrzymane nie tylko dla folii badanej bezpośrednio po przygotowaniu (B14-1), ale również dla folii przechowywanych przez okres 7 dni (B14-2), 14 dni (B14-3) bądź 30 dni (B14-4). Postępowanie takie miało na celu określenie czasu stabilizowania się badanych właściwości folii, to jest właściwości hydrofilowych, antybakteryjnych i wytrzymałościowych. Środkiem antybakteryjnym był ponownie ekstrakt kasztanowca. Wyniki wskazują na znaczne zmniejszenie hydrofilowego charakteru folii chitozanowych po dodaniu nanocelulozy, o czym świadczy m.in. kąt zwilżania, który wzrósł

o około 30° w porównaniu do próbki B11-1 (III) (Rys. 10A). Ponadto odnotowano około 30% spadek zawartości wilgoci (Rys.10B) w ciągu pierwszych 7 dni, który w tym czasie skutkował największym pogorszeniem się właściwości wytrzymałościowych (Rys.10C). Wartości wytrzymałości na zerwanie spadły o około 35%, zaś wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu o około 13%, po czym wartości te stabilizowały się. Ze względu na obecność ekstraktu z kasztanowca i nanowłóki celulozy, wszystkie folie wykazywały silną aktywność przeciwbakteryjną (Rys. 10D) wobec bakterii *E. coli* i *S. aureus* oraz niewielką aktywność grzybobójczą wobec *C. albicans*, które utrzymywały się w czasie.



Rysunek 10. Kąt zwilżenia (A), zawartość wilgoci, rozpuszczalność w wodzie i stopień spęcznienia (B), krzywe naprężenie-odkształcenie (C) oraz aktywność przeciwdrobnoustrojowa wobec *E. coli*, *S. aureus* i *C. albicans* (D) dla serii prób B14 [V].

6. Podsumowanie

W pracy doktorskiej *Badania nad poprawą właściwości wytrzymałościowych tworzyw na osnowie biopolimerów* otrzymano i zbadano czternaście serii materiałów (materiały B1 – B14) na bazie skrobi, chitozanu oraz alginianu sodu. Materiały modyfikowano w wyniku wprowadzenia do ich receptury znanych już plastyfikatorów (I, II) bądź plastyfikatorów syntezowanych na potrzeby tej pracy (III – V). Ponadto użyto ekstraktu kasztanowca (I – V), ligniny (I) oraz nanowłókien celulozowych (V). Sporządzano też mieszaniny (blendy polimerowe) z innymi biopolimerami (I, II), prowadzono także reakcje sieciowania (II, IV)

Wytworzone materiały analizowano m.in. pod względem ich właściwości wytrzymałościowych (I – V), hydrofilowych (I – V), barierowych (II – V), antybakteryjnych (II, IV, V), strukturalnych (II – V) i termicznych (I, III, IV, V). Ponadto określono ich ładunek powierzchniowy (III), transparentność (V) oraz biodegradację (III). Dokonano również analizy jakościowej i ilościowej syntetyzowanych w ramach opisywanych prac bioplastyfikatorów (III – V), oznaczono ich liczbę kwasową, epoksydową, jodową i zmydlania. Strukturę syntetyzowanych związków potwierdzono dzięki użyciu spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera i magnetycznego rezonansu jądrowego.

W przypadku materiałów B1 – B3 (I) wykazano, że dodatek ligniny oraz poli(alkoholu winylowego) umożliwia przetwórstwo metodą wyłaczania materiału na bazie chitozanu i skrobi, w którym udział chitozanu wynosi co najmniej 28 cg/g. Z kolei dla materiałów B4 – B8 (II) wykazano, że dobór odpowiednich metod modyfikacji i optymalnie dobrany skład pozwalają na uzyskanie antybakteryjnego materiału na bazie skrobi, chitozanu i skrobi oraz chitozanu, którego rozpuszczalność w wodzie jest niższa lub porównywalna z rozpuszczalnością komercyjnie dostępnej folii PLA. W przypadku materiałów B9 – B11 (III) wykazano, że syntetyzowane w ramach tej pracy plastyfikatory mogą nie tylko poprawiać właściwości materiałów na bazie chitozanu, ale także zapewnić, że nie pogarszają się one wraz z upływem czasu. W przypadku materiałów B12 – B13 (IV) wykazano natomiast, że plastyfikatory te poprawiają również właściwości wytrzymałościowe i antybakteryjne materiałów na bazie alginianu sodu. Z kolei w przypadku materiałów B14 (V) stwierdzono, że na bazie chitozanu możliwe jest uzyskanie hydrofobowego materiału o poprawionych właściwościach wytrzymałościowych i antybakteryjnych.

8. Wykaz dorobku naukowego

8.1 Liczbowe podsumowanie dorobku

Liczba publikacji: 6

Liczba zgłoszeń patentowych: 6

Sumaryczny IF: 34,685

Sumaryczna liczba punktów MeiN: 760

Indeks H (wg bazy Scopus): 3

8.2 Wykaz publikacji i monografii niewchodzących w skład rozprawy doktorskiej

1. Ledniowska, K., Nosal-Kovalenko, H., Janik, W., Krasuska, A., Stańczyk, D., Sabura, E., Bartoszewicz, M., & Rybak, A. (2022). Effective, Environmentally Friendly PVC Plasticizers Based on Succinic Acid. *Polymers*, 14(7). <https://doi.org/10.3390/polym14071295>; IF: 4.329; Punktacja MNiSW: 100
2. Janik W., Krasuska A., Pietruszka A.; Modyfikacja plastyfikowanego poli(chlorku winylu) środkiem spieniającym; Zalewska Anna (red.); II Konferencja Naukowo-Techniczna "Innowacje w Przemśle Chemicznym"; 2019; s.11-25; ISBN 978-83-916361-3-8
3. Janik W., Novak U., Dudek G. Nowotarski M.; Chitosan/starch-based composites obtained by traditional solution method and via thermomechanical processing; Pulp and Paper Institute, Karlovits Igor (red.); Proceedings of the 2nd International Conference on Circular Packaging; 2021; s.115-117; ISBN 978-961-90424-6-5
4. Nowotarski M., Janik W., Dudek G.; Naturalne folie biodegradowalne z chitozanu, alginianu oraz skrobi; Uniwersytet Łódzki, Skowron-Jaskólska Monika (red.); Młodzi Zdolni. III Konferencja naukowa studentów; 2022; s.105; ISBN 978-83-953178-2-8
5. Janik W., Wojtala A., Dudek G.; An experimental study on extrusion of a material based on chitosan and starch simulated in Haake Rheomix Lab Mixer; Centrum Materiałów

Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk; Silesian Meetings on Polymer Materials. Polymat; 2022; s.119; ISBN 978-83-964446-0-8

6. Nowotarski M., Janik W., Dudek G.; Naturalne folie biodegradowalne z chitozanu wzmocnione nanocelulozą; Jaworska-Krych Daria (red.); Zjazd Wiosenny Sekcji Młodych Polskiego Towarzystwa Chemicznego; 2023; s.145.
7. Janik W., Nowotarski M., Dudek G.; Influence of Plasticizer on the Physical and Antimicrobial Properties of Sodium Alginate Film; Wrocław University of Science and Technology, Surowiak A., Baberowska K., Bacińska Z., Gorlach J. (red.); Chemistry & Biotechnology International Conference; 2023; s.139; ISBN 978-83-7493-244-8

8.3 Staże naukowe

1. ZHAW School of Engineering, Szwajcaria: 6-tygodniowy staż w ramach grantu badawczego Politechniki Śląskiej, 2021 r.
2. National Institute of Chemistry, Słowenia: 6-tygodniowy staż w ramach programu EIT Climate – KIC Pioneers into Practice. 2020 r.

8.4 Wystąpienia na konferencjach naukowych

1. Weronika Janik, Agata Krasuska, Anna Pietruszka, *Modyfikacja plastyfikowanego poli(chlorku winylu) środkiem spieniającym*, II Konferencja Naukowo-Techniczna "Innowacje w Przemysle Chemicznym", 13 – 14 listopada 2018 r., Rzeszów (komunikat ustny w języku polskim).
2. Agata Krasuska, Weronika Janik, Hanna Nosal, *Zastosowanie estrów wyższych kwasów tłuszczowych jako bioplastyfikatorów do PLA*, III Konferencja Naukowo-Techniczna "Innowacje w Przemysle Chemicznym", 29 – 30 października 2019 r., Gliwice (poster w języku polskim).
3. Janik W.; Dudek G. *Biodegradable material based on chitosan and starch produced by thermomechanical processing*, National Scientific Conference „2nd Summer Scientific On-line School”, 07 sierpnia 2021 r. (poster w języku angielskim).

4. Janik W.; Novak U.; Dudek G.; Nowotarski M. *Chitosan/starch-based composites obtained by traditional solution method and via thermomechanical processing*, 2nd Circular Packaging Conference, 09 – 10 września 2021 r. (komunikat ustny w języku angielskim).
5. Janik W.; Kudła S.; Wojtala A.; Pietruszka A.; Krasuska A.; Dudek G. *An experimental study on extrusion of a material based on chitosan and starch: Preparation and rheological characterization*, The Silesian Meetings on Polymer Materials Polymat 2022, 17 marca 2022 r., Zabrze (poster w języku angielskim).
6. Nowotarski M.; Janik W.; Dudek G. *The improvement of the physicochemical properties of chitosan biodegradable films by the application of eco-friendly plasticizers*, National Scientific Conference „e-Factory of Science”, VII edition, 9 kwietnia 2022 (poster w języku angielskim).
7. Nowotarski M.; Janik W.; Dudek G. *Naturalne folie biodegradowalne z chitozanu, alginianu oraz skrobi*, Młodzi Zdolni. III Konferencja naukowa studentów, 6 maja 2022 r., Łódź (poster w języku polskim).
8. Janik W.; Wojtala A., Pietruszka A., Krasuska A. Sabira E. *Effect of lignin on thermal properties of chitosan and starch-based coatings processed with PVA*, ETCC2022 European Technical Coatings Congress, 12 – 14 lipca 2022 r., Kraków (poster w języku angielskim).
9. Krasuska A.; Janik W.; Wojtala A., Pietruszka A. *The effect of thermomechanical processing parameters on selected properties of thermoplastic starch*, ETCC2022 European Technical Coatings Congress, 12 – 14 lipca 2022 r., Kraków (poster w języku angielskim).
10. Janik W.; Kudła S.; Dudek G. *Badania nad poprawą właściwości tworzyw na osnowie biopolimerów*, Konferencja jubileuszowa „Tradycyjnie Innowacyjni”, 1 grudnia 2022 r., Kędzierzyn-Koźle (poster w języku polskim).
11. Nowotarski M.; Janik W.; Dudek G. *Naturalne folie biodegradowalne z chitozanu wzmocnione nanocelulozą*, Zjazd Wiosenny Sekcji Młodych Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2023, 3 – 7 maja 2023 r., Chęciny (poster w języku polskim).
12. Janik W.; Nowotarski M.; Dudek G. *Influence of Plasticizer on the Physical and Antimicrobial Properties of Sodium Alginate Film*, Chemistry & Biotechnology International Conference, 22 – 23 czerwca 2023 r. (poster w języku angielskim).

8.5 Udział w projektach naukowych niezwiązanych z działalnością zawodową doktoranta

1. Przyznanie grantu przez JM Rektora Politechniki Śląskiej na dofinansowanie rozpoczęcia działalności naukowej w nowej tematyce badawczej pn. „Otrzymywanie i zastosowanie aktywnych folii polimerowych na bazie polisacharydów do produkcji opakowań żywnościowych” w ramach priorytetowego obszaru badawczego Politechniki Śląskiej: materiały przyszłości (projekt 04/040/SDU/10-22-02)
2. Przyznanie grantu przez JM Rektora Politechniki Śląskiej na dofinansowanie zadania badawczego realizowanego przez młodych naukowców w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej pn. “Sposób wytwarzania i modyfikacji blend polimerowych na bazie polimerów pochodzenia naturalnego” (projekt 04/040/BKM21/0168)

8.6 Inne osiągnięcia

1. Grant rektorski za publikacje wydane we współpracy z autorem reprezentującym zagraniczny ośrodek naukowy lub partnera nieakademickiego w ramach IDUB programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza za publikację „Environmentally Friendly Melt-Processed Chitosan/Starch Composites Modified with PVA and Lignin” w czasopiśmie Polymers.
2. Grant rektorski za publikacje wydane we współpracy z autorem reprezentującym zagraniczny ośrodek naukowy lub partnera nieakademickiego w ramach IDUB programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza za publikację „Antibacterial and Biodegradable Polysaccharide-Based Films for Food Packaging Applications: Comparative Study” w czasopiśmie Materials.
3. Grant rektorski w ramach programu projakościowego na granty za publikacje wydane w czasopismach TOP1, TOP10, czasopismach Nature lub Science oraz za monografie w wysoko punktowanych wydawnictwach, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza za publikację „Chitosan-based films with alternative eco-friendly plasticizers: Preparation, physicochemical properties and stability” w czasopiśmie Carbohydrate Polymers.

4. Grant rektorski w ramach programu projakościowego na granty za publikacje wydane w czasopismach TOP1, TOP10, czasopismach Nature lub Science oraz za monografie w wysoko punktowanych wydawnictwach, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza za publikację „Modulation of physicochemical properties and antimicrobial activity of sodium alginate films through the use of chestnut extract and plasticizers” w czasopiśmie Scientific Reports.
5. Udział w programie Pioneers into Practice zajmującym się przeciwdziałaniem zmianom klimatycznym poprzez innowacje, Climate-KIC, czerwiec – listopad 2020 r.
6. Szkolenie pt. Planowanie projektu B+R i budowanie relacji z firmą; Centrum Transferu Technologii; Politechnika Krakowska, listopad 2019 r.
7. Szkolenie pt. Pisanie artykułów naukowych-źródło sukcesu naukowego, Centrum kształcenia IDEA, październik 2020 r.
8. Szkolenie pt. How to Get Published: Tips for Chemistry Journals, Paul Trevorrow, Wiley, kwiecień 2021 r.
9. Szkolenie pt. Gospodarka odpadami. Zmiany w regulacjach: GOZ, ROP, BDO, VAT; dr Sergiusz Urban, WKB, maj 2021 r.
10. Szkolenie pt. Efektywne publikowanie naukowe; dr Jan Paczesny, listopad 2021 r.
11. Szkolenie pt. Pisanie pracy doktorskiej; dr Jan Paczesny, listopad 2021 r.
12. Szkolenie pt. Zarządzanie projektami według standardu PMI PMBok z uwzględnieniem specyfiki zarządzania projektami badawczymi, Lynsky solution, marzec 2023 r.

9. Bibliografia

- (1) Garcia-Garcia, D.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Torres-Giner, S.; Arrieta, M. P. Innovative Solutions and Challenges to Increase the Use of Poly(3-Hydroxybutyrate) in Food Packaging and Disposables. *Eur. Polym. J.* **2022**, *178*, 111505. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111505>.
- (2) Visco, A.; Scolaro, C.; Facchin, M.; Brahim, S.; Belhamdi, H.; Gatto, V.; Beghetto, V. Agri-Food Wastes for Bioplastics: European Prospective on Possible Applications in Their Second Life for a Circular Economy. *Polymers* **2022**, *14* (13), 2752. <https://doi.org/10.3390/polym14132752>.
- (3) Cruz, R. M. S.; Krauter, V.; Krauter, S.; Agriopoulou, S.; Weinrich, R.; Herbes, C.; Scholten, P. B. V.; Uysal-Unalan, I.; Sogut, E.; Kopacic, S.; Lahti, J.; Rutkaite, R.; Varzakas, T. Bioplastics for Food Packaging: Environmental Impact, Trends and Regulatory Aspects. *Foods* **2022**, *11* (19), 3087. <https://doi.org/10.3390/foods11193087>.
- (4) Nechita, P.; Roman (Iana-Roman), M. Review on Polysaccharides Used in Coatings for Food Packaging Papers. *Coatings* **2020**, *10* (6), 566. <https://doi.org/10.3390/coatings10060566>.
- (5) Díaz-Montes, E. Polysaccharide-Based Biodegradable Films: An Alternative in Food Packaging. *Polysaccharides* **2022**, *3* (4), 761–775. <https://doi.org/10.3390/polysaccharides3040044>.
- (6) Altaf, A.; Usmani, Z.; Dar, A. H.; Dash, K. K. A Comprehensive Review of Polysaccharide-Based Bionanocomposites for Food Packaging Applications. *Discov. Food* **2022**, *2* (1), 10. <https://doi.org/10.1007/s44187-022-00011-x>.
- (7) Cakmak, H.; Sogut, E. Functional Biobased Composite Polymers for Food Packaging Applications. In *Reactive and Functional Polymers Volume One : Biopolymers, Polyesters, Polyurethanes, Resins and Silicones*; Gutiérrez, T. J., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2020; pp 95–136. https://doi.org/10.1007/978-3-030-43403-8_6.
- (8) Li, S.; Xiong, Q.; Lai, X.; Li, X.; Wan, M.; Zhang, J.; Yan, Y.; Cao, M.; Lu, L.; Guan, J.; Zhang, D.; Lin, Y. Molecular Modification of Polysaccharides and Resulting Bioactivities. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2016**, *15* (2), 237–250. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12161>.

- (9) Yang, M.; Ren, W.; Li, G.; Yang, P.; Chen, R.; He, H. The Effect of Structure and Preparation Method on the Bioactivity of Polysaccharides from Plants and Fungi. *Food Funct.* **2022**, *13* (24), 12541–12560. <https://doi.org/10.1039/D2FO02029G>.
- (10) Nešić, A.; Cabrera-Barjas, G.; Dimitrijević-Branković, S.; Davidović, S.; Radovanović, N.; Delattre, C. Prospect of Polysaccharide-Based Materials as Advanced Food Packaging. *Molecules* **2019**, *25* (1), 135. <https://doi.org/10.3390/molecules25010135>.