

Załącznik 3

AUTOREFERAT

dr inż. Magdalena Zdanowicz

Szczecin, 13.09.2022

Spis treści

1. Imię i nazwisko.....	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe.....	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	4
4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego.....	4
4.1. Lista publikacji.....	5
4.2. Omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.....	7
4.3. Podsumowanie bibliograficzne zbioru.....	26
5. Omówienie działalności naukowej.....	26
5.1. Podsumowanie bibliograficzne dorobku.....	37
6. Omówienie działalności dydaktycznej.....	37
7. Wyróżnienia i nagrody.....	39
8. Współpraca z jednostkami innymi niż macierzysta.....	39
9. Współpraca z przemysłem.....	40

1. Imię i nazwisko: Magdalena Zdanowicz

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

a) Uzyskanie tytułu zawodowego magistra inżyniera

– uczelnia: Politechnika Szczecińska (ostatni rok studiów zmiana na Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej;

– kierunek: Ochrona Środowiska;

– specjalność: Technologia polimerów;

– tytuł pracy dyplomowej: „Charakterystyka fizykochemiczna anionowych kopolimerów skrobiowych”;

– miejsce realizacji pracy: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Polimerów;

– promotor pracy: dr hab. inż. Beata Schmidt;

– data obrony pracy dyplomowej: 22 lipiec 2011 r.

b) Uzyskanie stopnia naukowego doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej.

– uczelnia: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Polimerów; – specjalność: Technologia polimerów;

– tytuł pracy doktorskiej: „Karboksymetyloskrobia: Badania nad otrzymywaniem, właściwościami oraz materiałami z jej udziałem”;

– promotor pracy: prof. dr hab. inż. Tadeusz Spychaj;

– data obrony pracy doktorskiej: 19 listopada 2014 r.;

– recenzenci pracy: prof. dr hab. Maria Mucha (Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska); oraz prof. dr hab. inż. Artur Bartkowiak, (Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa).

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

a) Zatrudnienie na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego

- miejsce zatrudnienia: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa, Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych;
- okres zatrudnienia: od kwietnia 2021 r.

b) Zatrudnienie na stanowisku asystenta

- miejsce zatrudnienia: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa, Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych;
- okres zatrudnienia: od maja 2019 do kwietnia 2021 r.

c) Zatrudnienie na stanowisku adiunkta naukowego

- miejsce zatrudnienia: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Polimerów;
- okres zatrudnienia: od lutego 2016 do czerwca 2019 r.

d) Zatrudnienie na stanowisku samodzielnego referenta technicznego

- miejsce zatrudnienia: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Polimerów;
- okres zatrudnienia: od marca 2015 do lipca 2015 r.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

Tytuł osiągnięcia naukowego

Osiągnięcie naukowe o którym mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce obejmuje zbiór powiązanych tematycznie publikacji

naukowych pt. „**Materiały skrobiowe modyfikowane cieczami głęboko eutektycznymi: otrzymanie i charakteryzacja**”, stanowiących znaczący wkład w rozwój dyscypliny Inżynieria Materiałowa

Zbiór jest wynikiem realizacji projektów własnych:

D1-1. „Mieszanki głęboko eutektyczne jako nowe "zielone" plastyfikatory i rozpuszczalniki skrobi” (SONATA 9, NCN, nr grantu: UMO-2015/17/D/ST8/01290 nr ZUT: 506-10-012-6361/6) (luty 2016 – czerwiec 2019)

D1-2. „Biodegradable starch-based films modified with novel plasticizers”, Stypendium The Swedish Institute Visby Scholarship Programme typu PostDoc odbyte na Uniwersytecie w Karlstad w Szwecji (wrzesień 2015 – luty 2016)

Zbiór obejmuje 11 publikacji naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym opublikowanych z listy JCR. Łączny IF zbioru 60,518 (IF liczony na podstawie wartości IF w roku wydania publikacji), ilość cytowań 261 (bez autocytowań: 216) na dzień 13.09.2022

4.1. Lista publikacji, patentów i zgłoszeń patentowych

Publikacje:

A1. M. Zdanowicz, K. Sałasińska, K. Lewandowski, K. Skórczewska, *Thermoplastic starch/ternary deep eutectic solvent/lignin materials: study of physicochemical properties and fire behavior*, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2022, 10, 4579–4587, IF₂₀₂₂=9,224, punkty MEiN: 140, udział 50%, autor korespondencyjny, liczba cytowań: 0

A2. M. Zdanowicz, *Deep eutectic solvents based on urea, polyols and sugars for starch treatment*, International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 176, 387-393 IF₂₀₂₁= 6,593, punkty MEiN: 100, udział: 100%, autor korespondencyjny, liczba cytowań: 11 (bez autocytowań: 10)

A3. M. Zdanowicz, *Starch treatment with deep eutectic solvents, ionic liquids and glycerol. A comparative study*, Carbohydrate Polymers, 2020, 229, 115574 IF₂₀₂₀=9,381, punkty MEiN: 140, udział: 100%, autor korespondencyjny, liczba cytowań: 20 (bez autocytowań: 18)

A4. M. Zdanowicz, P. Staciwa, T. Spychaj, *Sugar alcohol-based deep eutectic solvents as potato starch plasticizers*, *Polymers*, 2019, 11, 1385

(IF₂₀₁₉=3,426, punkty MEiN: 100, udział: 65%, autor korespondencyjny, liczba cytowań: 15 (bez autocytowań: 13))

A5. M. Zdanowicz, P. Staciwa, T. Spychaj T.,

Low transition temperature mixtures (LTTM) containing sugars as potato starch plasticizers, *Starch*, 2019, 71, 1900004

IF₂₀₁₉=2,226, punkty MEiN: 70 pkt, udział: 65%, autor korespondencyjny, liczba cytowań: 11 (bez autocytowań: 9))

A6. A. Grylewicz, T. Spychaj, M. Zdanowicz, *Thermoplastic starch/wood biocomposites processed with deep eutectic solvents*, *Composites Part A*, 2019, 121, 517-524

IF₂₀₁₉=6,44, punkty MEiN: 140), udział: 35%, liczba cytowań: 26 (bez autocytowań: 22))

A7. M. Zdanowicz, R. Jędrzejewski, R. Pilawka, *Deep eutectic solvents as simultaneous plasticizing and crosslinking agents for starch*, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 129, 1040-1046

IF₂₀₁₉=4,784, punkty MNiE:100), autor korespondencyjny, liczba cytowań: 22 (bez autocytowań: 16))

A8. J. Adamus, T. Spychaj, M. Zdanowicz, R. Jędrzejewski, *Thermoplastic starch with deep eutectic solvents and montmorillonite as a base for composite materials*, *Industrial Crops and Products*, 2018, 123, 278-284

IF₂₀₁₈=4,191, punkty MNiE: 40), udział: 35%, liczba cytowań: 25 (bez autocytowań: 17))

A9. M. Zdanowicz, C. Johansson, *Impact of additives on mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with deep eutectic solvents*, *Starch*, 2017, 68, 1700030

IF₂₀₁₇=2,173 punkty MNiE: 25), udział: 70%, autor korespondencyjny, liczba cytowań: 14 (bez autocytowań: 9))

A10. M. Zdanowicz, C. Johansson, *Mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with two or three-component deep eutectic solvents*, *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151, 103-112

IF₂₀₁₆=6,04, punkty MNiE: 40), udział: 70%, autor korespondencyjny, liczba cytowań: 56 (bez autocytowań: 50)

A11. M. Zdanowicz, T. Spychaj, H. Mąka, *Imidazole-based deep eutectic solvents for starch dissolution and plasticization*, Carbohydrate Polymers, 2016, 140, 416-423
IF₂₀₁₆=6,04, punkty MNiE: 40), udział: 55%, liczba cytowań: 61 (bez autocytowań: 52)

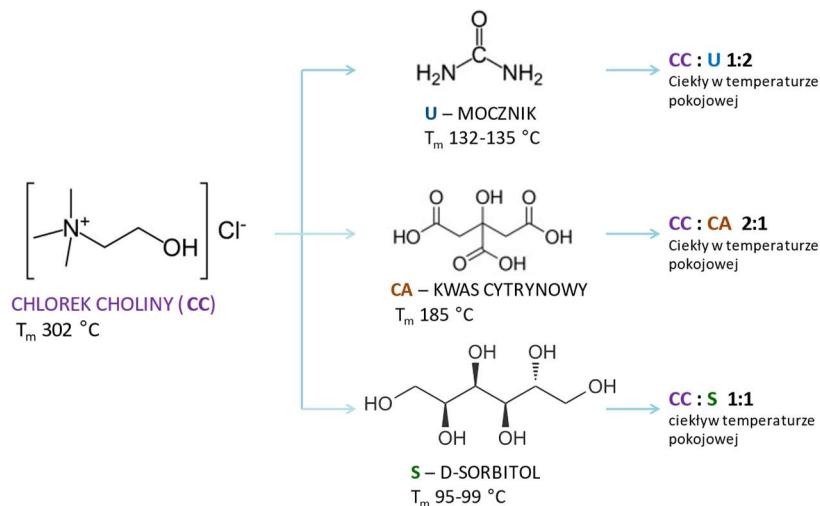
4.2. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Wprowadzenie

Rocznie produkuje się ponad 400 mln ton tworzyw sztucznych. Poza ogromnym znaczeniem użytkowym, po wykorzystaniu stanowią one balast dla środowiska. W 2019 na terenie UE przyjęto dyrektywę SUP (ang. *Single Usage Plastics*) dotycząca zakazu stosowania niektórych jednorazowych produktów z materiałów ropopochodnych. Alternatywą dla takich materiałów są polimery biodegradowalne pochodzenia naturalnego. Syntezowane z surowców pochodzenia naturalnego poliestry (np. polilaktyd - PLA), mimo iż nie wpisują się w zapisy dyrektywy, coraz częściej wykorzystywane są do produkcji np. jednorazowych naczyń. Przykładem takich produktów może być pojawienie się ich w ofercie dyskontów takich jak Biedronka i Lidl. W zapisy dyrektywy wpisują się materiały wykonane z surowców naturalnych np. polisacharydów jak celuloza i skrobia. Powszechnie występująca w przyrodzie skrobia gromadzona jest w komórkach roślinnych, w których pełni funkcję magazynowania energii. Pod względem chemicznym polisacharyd ten nie jest jednorodnym polimerem, składa się z dwóch frakcji polisacharydowych: zwiniętej w postać podwójnej helisy amylozy i amylopektyny o niewielkim stopniu rozgałęzienia. Natywna skrobia nie może być bezpośrednio przetwarzana na wyroby „plastikowe”, jednak można ją odpowiednio zmodyfikować, ułatwiając jej przetwarzanie poprzez tzw. termoplastyfikację w obecności plastyfikatora, podwyższonej temperatury i ciśnienia. Materiały na bazie skrobi termoplastycznej (TPS), są biodegradowalne i bezpieczne dla środowiska i mogą być wykorzystywane np. do produkcji jednorazowych sztućców, opakowań lub jako agrotworzywa (np. mulcze). Przykładowo jednym z komercyjnie dostępnych tworzyw termoplastycznych na bazie skrobi jest Mater-Bi firmy Novamont, jednak nie jest to jedynie termoplastyczna skrobia, a blenda jej

hydrofobizowanej pochodnej z biodegradowalnym poliestrem, co przekłada się na wysokie koszty materiału w porównaniu do np. polietylenu. Dlatego podejmowane są badania nad wykorzystaniem skrobi jako materiału bazowego, a nie np. jako dodatku do innych tworzyw polimerowych.

Najbardziej powszechnymi modyfikatorami do termoplastyfikacji skrobi są m.in. glicerol (popularnie nazywany gliceryną), woda i mocznik, ale efektywnym plastyfikatorem są także formamid, glikole lub ciecz jonowe. Każdy z wymienionych plastyfikatorów wykazuje pewne wady: przykładowo gliceryna mocno oddziałuje z wilgocią oraz wykazuje tendencję do migracji w osnowie polisacharydowej, co w następstwie prowadzi do retrogradacji skrobi („odbudowanie” struktury krystalicznej, prowadzące do kruchości materiału, to samo zjawisko odpowiada np. za czerstwienie pieczywa). Z kolei formamid jest toksyczny, a molekularne ciecz jonowe (np. imidazoliowe lub fosfoniowe) są wciąż zbyt drogie, a ich „zielony” charakter podlega dyskusji. Ciecz jonowe mogą być zastąpione przez posiadające podobne do nich cechy (m.in. zdolność rozpuszczania niektórych związków i polimerów, niska prężność par) mieszaniny głęboko eutektyczne (DES – *ang. Deep Eutectic Solvents*). Eutektykami nazywamy mieszaniny bądź stopy, których temperatura topnienia jest niższa od temperatur topnienia ich poszczególnych składników, z których jeden jest akceptorem (HBA), a drugi donorem wiązania wodorowego (HBD). DES są tanie, proste w przygotowaniu i nietoksyczne, co więcej można otrzymać je ze związków pochodzenia naturalnego, takich jak poliole, cukry lub kwasy karboksykowe.



Rys.1. Przykładowe komponenty DES: chlorek choliny jako HBA oraz aminy, kwasy karboksylowe i poliole jako HBD.

Cel naukowy

Skróty stosowane w opisie:

CC – chlorek choliny

CCit – cytrynian choliny

cz.w. – części wagowe

DES - mieszaniny głęboko eutektyczne

EB – wydłużenie prze zerwaniu

G – glicerol

HBA – akceptor wiązania wodorowego

HBD - donor wiązania wodorowego

HOPS – hydroksypropylowana skrobia utleniona

IM – imidazol

MMT – montmorylonit

MY – moduł Younga

OTR – współczynnik transmitacji tlenu

TPS – skrobia termoplastyczna

TS – maksymalne naprężenie

U – mocznik

UMMT – montmorylonit interkalowany mocznikiem

WD – włókno drzewne

Najczęściej w kontekście przetwórstwa skrobi badane są mieszaniny chlorku choliny (CC) z mocznikiem (U) lub poliolami, natomiast wiele innych kombinacji HBA oraz HBD nie było dotychczas przebadanych w kontekście modyfikacji skrobi, dlatego podjęłam próby własne. Część stosowanych komponentów do plastyfikacji skrobi jest w postaci stałej, co utrudnia przetwarzanie np. na drodze wytlączania, natomiast dzięki wprowadzaniu ich w postaci ciekłej może zwilżać skrobię, ułatwić wzajemne mieszanie, a także działać jako smar podczas wytlączania.

Otrzymane DES poddano m.in. analizom różnicowej kolorymetrii skaningowej (DSC), spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz oznaczeniu lepkości. Przedmieszki skrobi z DES poddano analizie termicznej (DSC, TGA), FTIR oraz dla

wyselekcjonowanej grupy porównawczej badaniom metodą reometrii ARES. Przetworzone materiały skrobiowe TPS/DES poddano badaniom m.in. właściwości termicznych (DSC, TGA), mechanicznych, termiczno-mechanicznych (DMTA), sorpcyjnych (pęcznienie w wodzie), podatności na rekrytalizację, w tym także po dłuższym czasie przechowywania, wykorzystując analizę XRD. Po raz pierwszy w literaturze przedstawiono też wyniki badań kąta zwilżania filmów TPS/DES.

W trakcie badań m.in. opracowano wielofunkcyjne DES (jako plastyfikatory i środki sieciujące podwyższające właściwości mechaniczne, które można wykorzystać do produkcji folii pochłaniających pyny), układy jadalne, czy pęczniące w wodzie TPS z wysoką zawartością mocznika, które można następnie wykorzystać w rolnictwie jako np. nośnik nawozu. DES mogą nie tylko działać jako plastyfikator ale także jako środek zwiększający adhezję wypełniacza w postaci włókna dzwennego do osnowy biopolimerowej. Dodatkowo, wykorzystanie DES do modyfikacji skrobi może przyczynić się do rozwoju przemysłu rolnego, np. do zwiększenia zapotrzebowania na surowce odnawialne wykorzystywane jako alternatywa dla materiałów ropopochodnych. Mimo, że komponenty do otrzymywania DES są tanie i łatwo dostępne, do tej pory w Polsce nie prowadzono szerszych badań nad ich przemysłowym wykorzystaniem. DES z powodzeniem można zastosować w wielu różnych dziedzinach np. inżynierii materiałowej, biotechnologii, elektrochemii lub nanotechnologii. Szerokie możliwości tworzenia i wykorzystania DES nadają pracom z ich udziałem interdyscyplinarny charakter.

Filmy skrobiowe otrzymuje się m.in. metodą wylewania, która wymaga uprzedniego rozklejenia ziaren skrobiowych jak i metodą termoformowania przedmieszki skrobia/plastyfikator lub z wytłoczyny. W ramach projektu stypendialnego Visby Scholarship realizowanego na Uniwersytecie w Karlstad przygotowano dwu- i trójkomponentowe DES i zastosowano je jako plastyfikatory natywnej skrobi ziemniaczanej oraz jej rozpuszczalnej na zimno pochodnej: hydroksypropyloowanej skrobi utlenionej (HOPS) [A10]. Filmy przygotowano metodą wylewania z kleiku bądź roztworu. Filmy na bazie HOPS podzielono na dwie grupy: grzane (suszone) oraz niegrzane (układ był przechowywany w warunkach kondycjonowania (25 °C, 50% RH) do całkowitego odparowania wody z układu, co trwało ok. 3 dni). 11 DES (komponenty: chlorek choliny – CC, cytrynian choliny CCit, mocznik – U, glicerol – G, sorbitol -S) poddano analizie DSC (w zakresie -40 - 250°C) oraz ocenie wizualnej. Układy CCit/G

przygotowano w kilku stosunkach molowych, 1:8, 1:6, 1:4 oraz 1:2. Otrzymane filmy po kondycjonowaniu przez tydzień w RH 50% i temp. 25°C poddano badaniom właściwości mechanicznych, oznaczeniu współczynnika transmisji pary wodnej (WVTR) oraz tlenu (OTR), oznaczeniu kąta zwilżania, stopnia chłonności wilgoci oraz analizie FTIR. Dla porównania przygotowano także układy z samymi solami choliny, mocznikiem, glicerolem i sorbitolem. Dodatkowo, dla wybranych układów plastyfikujących, zbadano wpływ metody ich wprowadzania na właściwości barierowe i sorpcyjne. Spośród badanych DES najwyższą stabilnością termiczną odznaczał się układ CC:S 1:2 (początkowa temperatura degradacji – T_0 wynosiła 222°C), najniższą CCit:U 1:2 (115°C). Dla układów CCit:G, im wyższa zawartość cytrynianu choliny w mieszaninie tym niższa była ich stabilność termiczna. Spośród badanych mieszanin tylko układy na bazie mocznika i soli choliny posiadają endotermiczny pik wynikający z topnienia w badanym zakresie, reszta w temp. poniżej -40°C wykazuje temperaturę zeszklenia - T_g [A10], [A4, A7].

TPS wykazuje lepsze właściwości mechaniczne i barierowe niż HOPS. Po części wynika to z charakteru skrobi. Podczas rozklejania granul polisacharydu granule pęcznieją wiążąc wodę, łańcuchy skrobi reorganizują się przestrzennie, a frakcja amylozy do odparowaniu wody częściowo dąży do odtworzenia semikrystalicznej struktury. Natomiast rozpuszczalne w wodzie pochodne skrobi, przez obecność hydrofilowych grup funkcyjnych, amorficznej postaci (semikrystaliczna struktura została zniszczona na etapie modyfikacji) ulegają całkowitej solwatacji. Dodatkowo, podczas modyfikacji chemicznych polisacharydu może dojść do obniżenia średniego ciężaru cząsteczkowego, który zwiększa rozpuszczalność pochodnych. Dlatego kleiki skrobiowe odznaczają się lekko opalizującym wyglądem, natomiast układy wodne z HOPS są wysoce transparentne i mniej lepkie. Analizując wpływ plastyfikatora wyraźnie widać, że ma on znaczny wpływ na właściwości mechaniczne i barierowe filmów z TPS i HOPS. W literaturze mocznik pojawia się jako jeden z plastyfikatorów skrobi, jednak po czasie przechowywania (do kilku dni) rekrytalizuje w osnowie polisacharydowej. Wprowadzenie go jako komponentu DES zapobiega jego krystalizacji w osnowie natywnej skrobi. Inaczej komponenty DES zachowywały się w HOPS. Po czasie przechowywania komponenty DES: CC oraz U ulegały krystalizacji podobnie jak sam CC i U w HOPS. W przypadku TPS najlepszymi właściwościami mechanicznymi i barierowymi charakteryzowały się filmy plastyfikowane mieszaninami na bazie CCit i S. Polepszenie końcowych właściwości w przypadku CCit wynika z częściowego

sieciowania polisacharydów za pomocą anionu cytrynianowego. W przypadku sorbitolu, polialkohol cukrowy posiada sześć grup hydroksylowych, zatem tworzy więcej wiązań wodorowych z polisacharydem niż pozostałe komponenty stosowane do otrzymania DES. Do oznaczenia współczynnika transmitacji tlenu (OTR) wybrano dwie DES zdolne do sieciowania łańcuchów polisacharydowych: CCit:G 1:8 oraz CCit:U:G; wyniki porównano z tymi dla filmów zawierających tylko klasyczny plastyfikator - glicerol. Dla HOPS zbadano wpływ suszenia/kondycjonowania na właściwości fizykochemiczne. Lepsze właściwości mechaniczne i barierowe uzyskano dla filmów niegrzanych (pozostawionych do odparowania wody w temperaturze pokojowej).

Wiązania wodorowe w DES ulegają rozrywaniu po rozcieńczeniu wodą (powyżej 50%), dlatego zbadano wpływ metody wprowadzania układu plastyfikującego: CC:U oraz CCit:U:G. Plastyfikatory wprowadzono jako: i) mieszaninę eutektyczną do układów przez rozklejeniem (główna metoda), ii) każdy komponent DES był wprowadzany oddzielnie oraz iii) DES wprowadzono po rozklejeniu polisacharydu. Najlepsze właściwości mechaniczne i barierowe uzyskano dla filmów gdzie komponenty DES wprowadzono osobno. Co ciekawe, mimo zburzenia układu eutektycznego utworzonego przez wiązania wodorowe między komponentami DES przez ich wysokie rozcieńczenie nie zaobserwowano ich krystalizacji w filmie polimerowym. Dodatkowo, zbadano wpływ zawartości wybranych plastyfikatorów (20, 30, 40 i 50 części wagowych - cz.w. na 100 cz.w. polisacharydu) na wygląd i właściwości mechaniczne filmów ze skrobi natywnej i jej pochodnej. Dla TPS były to: CC:G oraz CCit:U:G, dla HOPS CCit:U:G. Przy udziale 20 cz.w. DES dla TPS i HOPS zaobserwano efekt antyplastyfikujący (materiały były kruche), natomiast przy udziale 40 i 50 cz.w. nastąpiło pogorszenie właściwości mechanicznych i barierowych, ponadto, w TPS z CC:G zaobserwowano wypacanie się plastyfikatora, zwłaszcza podczas przechowywania w podwyższonej wilgotności (>75% RH).

Poprawę właściwości mechanicznych i barierowych można uzyskać stosując nie tylko dodatek środków sieciujących ale także wprowadzając wypełniacze organiczne (np. włókna celulozowe, ligninę) lub nieorganiczne (np. mineralne, tlenki). W pracy [A9] po raz pierwszy zbadano wpływ dodatku napełniaczy na właściwości TPS modyfikowanej DES. Wybranymi wypełniaczami były: glinokrzemiany warstwowe (montmorylonit sodowy i wapniowy), celuloza mikrokrystaliczna (20 μm) oraz taniny, wprowadzone do układu w ilości 5 cz.w. na 100 cz.w.

skrobi, poza montmorylonitem sodowym dla którego sporządzono układy z jego zmiennym udziałem. TPS plastyfikowano CC:G oraz CCit:U:G, natomiast HOPS mieszaniną CCit:U:G. Filmy kompozytowe poddano ocenie właściwości mechanicznych i barierowych (WVTR, OTR), analizie FTIR-ATR oraz mikroskopowej. Dla TPS większy wpływ napełniaczy na właściwości mechaniczne uzyskano przy trzykomponentowym plastyfikatorze zawierającym CCit. Przy DES CC:G zaobserwowano ich nieznaczne pogorszenie. Stosując obie DES odnotowano natomiast poprawę właściwości barierowych. Większą poprawę właściwości mechanicznych uzyskano stosując napełniacze organiczne (wzrost maksymalnej wytrzymałości na zerwanie – TS w wypadku celulozy mikrokrystalicznej o ok. 27%, a dla tanin ok. 32%), natomiast dla montmorylonitów TS wzrosła jedynie o ok. 10%. Komponent DES: cytrynian choliny może być adsorbowany na powierzchni płytek MMT przez co nie może uczestniczyć w reakcji sieciowania, dlatego w przypadku gliniek, przy tym napełniaczu uzyskano niewielki wzrost TS. Ekranujący wpływ MMT można zauważyć, porównując próby z jego zmiennym udziałem, zwłaszcza dla HOPS, gdzie TS po dodaniu 1 cz.w. MMT-Na spada z 4,6 MPa (dla próbki bez napełniacza) do 2,2 MPa, przy niewielkim wzroście EB z ok. 55% do 87%.

DES mogą pełnić nie tylko funkcje plastyfikatora, ale także rozpuszczalnika skrobi. Skrobia rozpuszcza się m.in. w dimetylosulfotlenku (DMSO), pirydynie, stężonym roztworze NaOH z mocznikiem, N-tlenku etylomorfoliny oraz molekularnych cieczach jonowych (IL). Te ostatnie są drogie, część z nich jest toksyczna. DES ze względu na podobne właściwości do IL może stanowić znacznie tańszą i bardziej przyjazną dla środowiska alternatywę.

Otrzymywanie filmów skrobiowych wymaga dużych ilości rozpuszczalnika i nakładów energetycznych związanych z suszeniem. Na skalę przemysłową stosuje się metody bezrozsuszczeniowe: termoformowanie, wytlaczanie oraz wytłaczanie z rozdmuchem, natomiast przy formowaniu kształtek (np. tacek, naczyń) metodę wtrysku, czyli klasyczne metody wykorzystywane w przetwórstwie tworzyw polimerowych. Imidazoliowe ciecze jonowe są dobrymi plastyfikatorami i rozpuszczalnikami skrobi (stosowane także do modyfikacji skrobi) jednak na skalę przemysłową są to media zbyt drogie. Znacznie tańszym rozwiązaniem może być zastosowanie DES na bazie imidazolu - IM. W pracy [A11] przygotowano DES na bazie imidazolu (IM) z chlorkiem choliny, glicerolem lub kwasami karboksylowymi (cytrynowym - CA, jabłkowym - MA). Właściwości termiczne DES zbadano za pomocą DSC. Właściwości

plastyfikujące i rozpuszczające otrzymanych DES zbadano wobec skrobi ziemniaczanej i wysokoamylozowej skrobi Hylon VII (zaw. amylozy ok. 70%). Sześć DES poddano analizie termicznej (DSC, TGA), a wyniki zestawiono z najbardziej znaną DES: CC:U 1:2 (mieszanka ta dostępna jest komercyjnie pod nazwą Reline). W zakresie temperatur od -50 do 150°C DES IM:CC zawierająca więcej CC (stos. molowy 2:3) ma nieco niższą T_m (53,6°C) od CC:IM 3:7 (55,6°C), jednak odznacza się też niższą stabilnością termiczną, maksimum pików (T_{max}) DTG wynosi 146°C natomiast dla DES zawierającej IM 164°C. Spośród DES na bazie IM endotermiczny pik T_m wykazuje jeszcze mieszanka G:IM 3:7 (43,4°C) natomiast krzywe DSC pozostałych mieszanin nie wskazują na ich przemiany fazowe w badanym zakresie. Najwyższą stabilnością spośród DES zawierających imidazol charakteryzuje się IM:G 1:1, gdzie T_{max} wynosi 230°C. Właściwości rozpuszczające DES wobec biopolimeru oceniano sporządzając 10 % wag. zawiesinę skrobi ziemniaczanej (suchej oraz wilgotnej) w DES i podgrzewano obserwując zmiany zachodzące w granulach. W 100°C zawiesina skrobi w mieszaninach CC:IM i CC:G przemieniła się w klarowny żel, natomiast w układach z kwasami karboksylowymi granule nie uległy zmianie. Przejście w formę żelową może świadczyć o rozpuszczeniu się skrobi w DES, jednak aby to potwierdzić, wykluczając jednocześnie żelowanie polisacharydu, wykonano analizę DSC oraz mikroskopową (skaningowa mikroskopia laserowa - LSM). Analizę DSC przeprowadzono na skrobi ziemniaczanej (suchej i wilgotnej) oraz Hylon VII z CC:IM oraz G:IM. Krzywe DSC porównano z krzywymi skrobi wilgotnej w cieczy jonowej: chlorku butylo-3-metyloimidazoliowym ([BMIM]Cl), DMSO oraz CC:U. Oba rodzaje skrobi w mieszaninie CC:IM, G:IM i DMSO wykazują pik egzotermiczny przypisany procesowi rozpuszczania się łańcuchów polisacharydowych, jednak dodatkowo w układach G:IM pojawia się pik endotermiczny wskazujący na zjawisko pęcznienia/rozklejania skrobi. Dla układu skrobia wilgotna/G:IM 1:1 występuje jedynie pik endotermiczny co wskazuje na przewagę żelowania nad rozpuszczaniem. Dla skrobi suszonych wartość entalpii ΔH pików endotermicznych jest wyższa niż dla wilgotnej co wskazuje, że obecność wilgoci może ograniczać rozpuszczalność, przesuując przemianę skrobi w stronę pęcznienia/żelowania. To zjawisko zaobserwowano wyraźnie dla układów, w których do DES wprowadzono wodę. Im więcej wody w DES tym pik endotermiczny „pogłębiał się”.

Przedmieszki skrobi z CC:IM oraz G:IM poddano badaniom reologicznym na reometrze oscylacyjnym ARES. Badania wykazały, że kondycjonowanie przedmieszki wpływa na jej profil

reologiczny: przedmieszki badane zaraz po przygotowaniu oraz otrzymane z suchej skrobi (ok 3 %wag. wilgoci) wykazywały spadek lepkości z minimum przy ok. 60°C, natomiast układy z wilgotną skrobią (15 %wag. wilgoci) kondycjonowane przez dobę odznaczały się nieznacznymi zmianami lepkości w czasie, co świadczy o „ujednoceniu” układu i wzajemnym oddziaływaniu skrobi z DES i wilgocią. Natomiast spadek lepkości dla wcześniej wspomnianych układów powiązано z topnieniem DES. Badanie potwierdziło, że wilgotność w skrobi działa jak koplastyfikator w obecności pozostałych modyfikatorów.

Analiza XRD placka potestowego (powstałego po analizie ARES) wskazała na znaczny wzrost stopnia amorfizacji skrobi w obecności DES podczas grzania, co świadczy o wysokim potencjale plastyfikującym wybranej DES na bazie imidazolu. Przedstawione badania wskazały, że układy na bazie imidazolu mogą być efektywnymi modyfikatorami do otrzymania TPS metodami bezrozpuszczalnikowymi, np. poprzez wytlączenie.

Kompleksowe badania porównujące aktywność DES, molekularnych cieczy jonowych oraz konwencjonalnego plastyfikatora – glicerolu (G) przedstawiono w pracy [A3]. Poza badaniem trzech różnych mediów: klasycznego plastyfikatora, molekularnej cieczy jonowej oraz DES, w tym DES na podstawie wcześniejszych badań [A11] oraz literatury rozróżniono stosowane media na rozpuszczające i nierozpuszczające skrobię. Badania układów z DES rozszerzono o badanie wpływu anionu soli choliny (chlorkowego, octanowego, mleczanowego) w układzie z mocznikiem oraz porównania rodzaju związku amoniowego (chlorku choliny i betainy) w układzie z glicerolem. Testy rozpuszczalności rozpoczęto od przygotowania zawiesin skrobiowych w DES, IL i G (10 %wag.), które następnie podgrzewano przez 30 min w temp. 80-130 °C. Dla skrobi w G oraz w DES na bazie G nie zaobserwowano żadnych zmian, natomiast zawiesina skrobi w DES oraz IL przeszła w postać żelu. Im bardziej klarowny żel tym, większe prawdopodobieństwo, że skrobia uległa rozpuszczeniu, natomiast o zżelowaniu świadczył lekko „mleczny” wygląd żelu. Najbardziej klarowne żele otrzymano w IL oraz DES octan choliny/U oraz mlecza choliny/U po grzaniu przez 30 min w 90 °C. W trójkomponentowej DES CC:U:G oraz IL [HE]Fo (mrówczanie hydroxyetyloamoniowym) nawet w 130°C żel pozostawał opalizujący. Aby przyjrzeć się bliżej zachodzącym procesom, którym ulegają granule skrobi układy poddano analizie za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego oraz DSC. Analizy potwierdziły rozpuszczenie się skrobi w dwukomponentowych DES

z mocznikiem oraz imidazoliowych cieczach jonowych. Podczas badania granul w wyżej wspomnianych cieczach pod mikroskopem zaobserwowano zanik kształtu granul (najpierw „rozmycie” granicy granul i utratę dwójłomności optycznej, następnie stopniowe zmniejszanie się średnicy do całkowitego zaniku) natomiast w przypadku [HE]Fo zaobserwowano również pęcznienie i pękanie granul (jak w przypadku przebiegu procesu w wodzie, mimo iż przebiegał on bardziej „intensywnie”). Przemiany granul w przykładowych mediach można prześledzić na nagraniu załączonym do artykułu [A3]. Egzotermiczny pik na krzywej DSC dla wybranych układów potwierdził zajście procesu rozpuszczania się skrobi w imidazoliowej IL, natomiast bardzo niewielka intensywność tego piku dla polisacharydu w [HE]Fo i CC:U:G wskazuje na ograniczoną rozpuszczalność przez nakładający się proces żelowania skrobi. W artykule podkreślono jak ważne jest wykonanie dodatkowej analizy w przypadku badań rozpuszczalności, ponieważ większość prac dotyczących badań rozpuszczalności polisacharydów w DES opiera się na pomiarze ubytku masy (często brak szerszego opisu układu po teście rozpuszczalności). Trzy typy cieczy zbadano pod kątem aktywności plastyfikującej skrobię. Ten etap badań rozpoczęto od badań reologicznych (ARES) przedmieszek skrobia/medium. Uzyskane profile reologiczne pod względem spadku lepkości wyglądały następująco: IL<rozpuszczające DES<nierozpuszczające DES<G. Porównując wpływ anionu w soli cholinowej uzyskano korelację między rozmiarem anionu i liczbą grup funkcyjnych a wartościami lepkości. Mieszanina CC z G wykazywała znacznie niższe lepkości niż sam G. Dodatkowo, dla dwóch wybranych DES przeprowadzono testy na świeżo przygotowanych przedmieszkach i kondycjonowanych przez 4 doby, których wyniki wskazały na to, że czas kondycjonowania wpływa na obniżenie lepkości układu. Może przekładać się to na zwiększenie efektywności termoplastyfikacji metodą wytłaczania poprzez dłuższe konycjonowanie przedmieszek. Układy skrobia/medium sprasowano na prasie hydraulicznej, a otrzymane filmy poddano badaniom wytrzymałościowym, analizie DMTA, TGA, XRD, FTIR, kąta zwilżania oraz testom zachowania w wodzie. Rodzaj zastosowanego plastyfikatora ma znaczący wpływ na właściwości mechaniczne TPS. Szczególną uwagę zwrócono na rodzaj DES, ponieważ między rozpuszczającymi skrobię (na bazie mocznika) a nierozpuszczającymi (na bazie glicerolu) DES można było zaobserwować największe różnice. W przypadku mieszanin sole choliny/U otrzymano filmy o TS w zakresie 1,7-2,1 MPa oraz EB 95-165 %. Im większy anion w soli tym wyższa wartość EB. Wysokie wartości EB otrzymano także stosując IL, które również

rozpuszczają skrobię. przypadku mieszanin z G otrzymano wyższe wartości TS 4,6-6,4 MPa i niższe wartości EB 42-78 %. Częściowe rozpuszczenie skrobi powoduje rozwijanie łańcuchów polisacharydowych zwiększając ich mobilność, co z kolei przekłada się na wyższe wartości EB.

Wzajemne oddziaływanie skrobia-plastyfikator i fakt rozpuszczania skrobi w obecności niektórych mediów zbadano i wykazano także za pomocą analizy DMTA. Dla TPS z plastyfikatorami rozpuszczającymi zaobserwowano trzeci pik $\tan \alpha$ związany ze zwiększeniem mobilności rozwiniętych łańcuchów polimeru. Wysoki stopień amorfizacji TPS, na który wskazały wyniki zarówno testów wytrzymałościowych jak i DMTA potwierdzony został przez analizę XRD. Analiza TGA przedmieszek jak i TPS pozwoliła ocenić wpływ różnych plastyfikatorów na stabilność termiczną skrobi. Analizując rodzaj plastyfikatora, zaobserwowano, że początkowa temperatura degradacji TPS była najniższa dla układów z IL (wartość tej temperatury obniżyła się po prasowaniu skrobi), co wskazuje najprawdopodobniej na hydrolityczną aktywność IL wobec skrobi i „cięcie” przez nią łańcuchów polisacharydu. W przypadku DES, zwłaszcza z U, zaobserwowano podwyższenie wartości początkowej temperatury degradacji po prasowaniu, co wskazuje na silne oddziaływanie DES ze skrobią, stabilizujące skrobię. Najwyższą stabilność termiczną uzyskano dla samego glicerolu, jednak wartość temperatury po prasowaniu nieco się obniżyła.

Przedstawione powyżej badania wykazały, że DES, zwłaszcza zawierające mocznik wykazują porównywalne działanie na skrobię jak molekularne ciecze jonowe (jako jej rozpuszczalniki i plastyfikatory), jednocześnie nie wywierając negatywnego wpływu na stabilność termiczną. Podobne badania obejmujące techniki analityczne wykorzystane w [A3] wykonano także dla nowo otrzymanych dwu- i trójkomponentowych DES na bazie mocznika z poliolami (sorbitolem i glicerolem) i cukrami prostymi (glukozą – Glu i fruktozą – Fru) [A2]. Analiza DSC oraz mikroskopii polaryzacyjnej wykazała, że spośród badanych DES mieszaniny mocznika i glicerolu wykazują zdolność do rozpuszczania skrobi (potwierdzone przez badania mikroskopowe oraz DSC). Wszystkie stosowane mieszaniny plastyfikują skrobię (TPS otrzymana metodą termoformowania na gorąco). Podobnie jak w pracy [A3], mieszaniny rozpuszczające nadawały TPS wysoką wartość EB, ale niską TS i moduł Younga (MY), natomiast im wyższa zawartość mocznika w plastyfikatorze tym wyższa wartość EB.

Studia nad DES jako plastyfikatorami rozszerzono o badanie ich dodatkowej funkcjonalności, wybierając w tym celu do sporządzenia mieszaniny soli choliny z anionami polikwasów karboksylowych: winianowym lub cytrynianym z glicerolem w różnych stosunkach molowych (1:12 – 1:2) [A7]. Według literatury kwas cytrynowy, dzięki obecności grupy OH i trzech grup karboksylowych wykazuje zdolność sieciowania skrobi, sprawdzono więc czy jego pochodna – cytrynian choliny (CCit) w postaci DES też wykazuje takie działanie. Im wyższa była zawartość CCit w DES tym wyższa wartość TS i MY oraz niższa wartość EB TPS. Wskazuje to na podsieciowanie skrobi przez grupy karboksylowe. Podobny trend zaobserwowano, także dla TPS z tymi DES otrzymanymi metodami wylewania z roztworu [A10]. W przypadku DES o niskiej i średniej zawartości CCit (do stosunku molowego 1:8) wartości EB mimo to są wyższe lub porównywalne z TPS plastyfikowaną samym glicerolem, co wynika z rozmiaru i charakteru mieszaniny zwiększającej mobilność łańcucha, mimo częściowego sieciowania. Tak zauważalnie liniowego trendu zmian nie zaobserwowano natomiast dla DES na bazie winianu choliny, co wskazuje jedynie na plastyfikację bez jednoczesnego podsieciowania skrobi. Wyniki pomiarów rezystywności powierzchniowej otrzymanych filmów TPS z CC:G oraz CCit:G, pokazują, że TPS/CCit:G wykazują działanie dyssypacyjne natomiast TPS/CC:G elektrostatyczne. Niska wartość rezystywności dla tego ostatniego układu wynika z większej ruchliwości anionu chlorkowego. Porównując typ anionu w soli cholinowej zaobserwowano również, że dzięki związaniu się anionu cytrynianowego z TPS znacznie zmniejszyła się higroskopijność materiału i tendencja do wypacania się plastyfikatora z matrycy w warunkach podwyższonej wilgotności w porównaniu z CC:G.

Dotychczas przedstawione prace dotyczyły otrzymywania TPS metodą termoformowania przy użyciu prasy hydraulicznej, która bez wysokich nakładów materiałowych, sprzętowych i energetycznych pozwoliła wyselekcjonować DES o aktywności plastyfikującej skrobię. Następnie, na podstawie wstępnych testów wybierano układy, które przetworzono metodą wytłaczania na wytłaczarce dwuślizkowej współbieżnej [A4, A5, A8].

Jednymi z najczęściej opisywanych plastyfikatorów skrobi są polialkohole (glicerol, sorbitol) natomiast dotychczas poza G jako komponentu nie przedstawiono zastosowania mieszanin polioli jako plastyfikatorów skrobi, z wyjątkiem mieszanin G/S. W ramach pracy [A4] sporządzono 9 mieszanin eutektycznych typu polioli/polioli, chlorek choliny/polioli lub

betaina/poliol, scharakteryzowano podstawowe właściwości fizykochemiczne DES (zbadano ich lepkość oraz właściwości termiczne), a następnie oceniono ich aktywność plastyfikującą termoformując przedmieszkę skrobia/DES (35 cz.w. DES/100 cz.w. skrobi) do postaci filmu na prasie hydraulicznej. Przedmieszki prasowano po 24 h kondycjonowania w temp. pokojowej (dla wybranych dodatkowo po 3 i 4 dniach przechowywania) oraz grzanych. Wyniki analizy DSC przedmieszek wskazują, że dodatkowe grzanie (80°C/1h) może ułatwić plastyfikację skrobi metodami termoformowania. Jako próby referencyjne sporządzono mieszaniny skrobia/poliol. Wyższe poliole (sorbitol - S, ksylitol, maltitol) dodane indywidualnie działały antyplastyfikująco na skrobię (filmy były kruche i miały niedoprasowane brzegi). Na przykładzie układu skrobia/S:G 1:2 zaobserwowano, że dłuższe kondycjonowanie próbki w warunkach pokojowych wpływa na pogorszenie właściwości mechanicznych TPS. Na podstawie oceny wizualnej i właściwości mechanicznych filmów TPS wybrano jedną DES: CC:S 1:2 do przetwarzania skrobi metodą wytłaczania. Dla porównania, skrobię przetworzono analogicznie z samym glicerolem. Wytłaczanie prowadzono na układach świeżo przygotowanych, przechowywanych przez 1 oraz 4 dni i dodatkowo grzanych (80°C/1h). Układ był przetwarzany przy dwóch prędkościach obrotowych ślimaków: 50 i 100 obr/min. Lepsze właściwości mechaniczne dla układów wytłaczanych przy 100 obr/min wynikają z efektywniejszej plastyfikacji. Jednoczesna plastyfikacja wraz z mieszaniem i wywieranymi na układy siłami ścinającymi podczas wytłaczania zachodzi w znacznie większym stopniu niż w wypadku układów termoformowanych metodą prasowania. Wyraźnie to widać na przykładzie prób wytłaczanych przy 100 obr/min, gdzie wartość EB jest znacznie wyższa dla filmu TPS otrzymanego ze sprasowanej wytłoczyny niż dla filmu otrzymanego przez termoformowanie bezpośrednio przedmieszki z CC:S 1:2. W przypadku przetwarzania skrobi poprzez wytłaczanie, dodatkowe kondycjonowanie nie ma aż tak znacznego wpływu na przetwórstwo skrobi i właściwości TPS, jak w przypadku termoprasowania. TPS/CC:S 1:2 niezależnie od metody przetwarzania wykazywała lepsze właściwości mechaniczne niż TPS z glicerolem. Metoda przetwarzania skrobi wpływa również na inne właściwości fizykochemiczne TPS, co potwierdziła analiza XRD, DMTA, FTIR, pomiary rezystywności oraz zachowanie filmów w wodzie. Znaczne różnice można zaobserwować w dyfraktogramach. Obie metody prowadzą do zwiększenia stopnia amorfizacji skrobi, natomiast z analizy wynika, że podczas wytłaczania powstaje kompleks frakcji amylozowej w postaci pojedynczej helisy z plastyfikatorem, o czym świadczy ostry intensywny

pik przy 18,2° oraz niewielki pik przy 11,9° wskazujący na występowanie struktury krystalicznej typu V. Im większy rozmiar cząsteczek plastyfikatora (CC:S 1:2 porównano z CC:G 1:2 oraz G) tym bardziej intensywny pik przy 18,2°. Różnice widać także w wynikach analizy DMTA, gdzie wyższa intensywność pików $\tan \delta$ oraz niższa wartość G' ekstrudatu świadczy o większej mobilności łańcuchów polisacharydowych i łatwiejszym przetwórstwie wytłoczyny aniżeli skrobi termoforowanej na drodze prasowania. Porównując wyniki pomiaru rezystywności dla termoforowanych filmów TPS/DES nieco wyższą wartość tego parametru otrzymana została dla próbki grzanej, co wskazuje na związanie skrobi z molekułami plastyfikatora, ograniczając ich ruchliwość w osnowie polisacharydowej. W przypadku wytłoczyn nie zaobserwowano wpływu metod kondycjonowania przedmieszek na wartości rezystywności TPS. Obecność kompleksów amyloza/plastyfikator wykazana za pomocą analizy XRD oraz równomierne rozproszczenie DES w osnowie polimerowej wytłoczyn wpływa znacząco na wartości sorpcji wilgoci z powietrza i wody, poprzez zmniejszenie hydrofilowości ekstrudatów w porównaniu z prasowaną próbką.

Kolejnymi materiałami poddanymi przetwarzaniu dwoma metodami były układy skrobia/cukier:G. Jako plastyfikatory zastosowano DES na bazie cukrów: glukozy, fruktozy lub sacharozy z glicerolem, sporządzonych w różnych stosunkach molowych [A5]. W artykule układy plastyfikujące nazwano mieszaninami o niskotemperaturowej przemianie („LTTM – low transition temperature mixtures” -ang.) ze względu na wystąpienie jedynie przejścia szklistego i braku pików charakterystycznych dla topnienia. Analiza DSC mieszanin cukier:G wykazała, że im większy udział G w mieszaninie tym niższa wartość temperatury zeszklenia T_g . Porównując DES z różnymi cukrami przy tym samym stosunku molowym nie zaobserwowano znacznych różnic w T_g , natomiast rodzaj cukru wpływa na stabilność termiczną, która układa się następująco: sacharoza>fruktoza>glukoza.

Efektywność plastyfikującą sporządzonych LTTM sprawdzono wstępnie termoplastyfikując przedmieszki skrobi ziemniaczanej z tymi mieszaninami. Wszystkie wybrane układy ulegały plastyfikacji do transparentnych jednorodnych filmów, natomiast rodzaj zastosowanego plastyfikatora wpłynął na właściwości mechaniczne TPS. Dla układów z fruktozą, im wyższa zawartość glicerolu w środku plastyfikującym tym niższa wartość YM oraz TS, a wyższa EB. Natomiast, w przypadku układów na bazie glukozy zaobserwowano jedynie zauważalny spadek

dla TS przy zwiększeniu udziału glicerolu z 1:3 do 1:5, dalsze zwiększanie G nie wpłynęło znacznie na spadek tego parametru. Zestawiając ze sobą dwa rodzaje cukrów prostych, większe wartości TS uzyskano dla glukozy, natomiast TPS z fruktozą miały wyższe wartości EB. Wybrane dwa układy z glukozą i sacharozą wprowadzono także jako indywidualne komponenty plastyfikatora porównując końcowe właściwości TPS. Lepszą efektywność (potwierdzoną wynikami testów wytrzymałościowych i DMTA) plastyfikacji uzyskano dla TPS plastyfikowanej cieczą LTTM. Analizując wpływ cukru w LTTM w mieszaninach w stos. molowym 1:6, najlepsze właściwości mechaniczne uzyskano stosując sacharozę. Wynika to z bardziej złożonej budowy komponentu (disacharyd składający się z glukozy i fruktozy) i większej ilości grup hydroksylowych zdolnych tworzyć wiązania wodorowe z grupami -OH łańcuchów polisacharydowych osnowy. Wyniki pośrednio potwierdziła także analiza FTIR oraz DMTA. Wybrany układ glukoza:G 1:4 zastosowano jako plastyfikator do otrzymania TPS metodą wytlaczania, porównując jednocześnie sposób wprowadzania mieszaniny plastyfikującej, tzn. jako ciekłą LTTM oraz jako komponenty tej mieszaniny wprowadzone indywidualnie (glukoza+G) na właściwości TPS. Otrzymano podobną zależność jak dla TPS otrzymanych metodą termokompresowania, gdzie uzyskano nieco niższą wartość TS (3.8 MPa), ale znacznie wyższą wartość EB (ok. 95%) dla TPS/glukoza:G niż dla TPS/glukoza+G przy tych samych parametrach wytłaczania (temp. w strefie uplastyczniania 140°C, obroty ślimaków 100 rpm). Porównując ze sobą dwa profile temperaturowe wytłaczania, dla 130°C uzyskano TPS o wyższej wartości EB (120%).

Kolejnym założeniem projektu, który stanowi podstawę zbioru publikacji było otrzymanie materiałów kompozytowych TPS/DES/wypełniacz i zbadanie wzajemnej interakcji między osnową, plastyfikatorem i dodatkiem. Wyniki wstępnych badań układów z wybranym wypełniaczem organicznym i mineralnym przedstawiono w dwóch pracach dotyczących układów TPS/DES/włókno drzewne (WD) [A6] oraz TPS/DES/montmorylonit [A8].

DES nie tylko działają jako plastyfikatory lub/i rozpuszczalniki skrobi, ale także mogą być wykorzystywane w przetwórstwie polisacharydów, np. do frakcjonowania biomasy lignocelulozowej. Według literatury DES mogą być wykorzystywane jako media do delignifikacji biomasy. Wstępne badania na kilku wybranych DES wykazały, że mają zdolność rozpuszczania ligniny, zawężono zatem grupę DES o te, które rozpuszczają ligninę, prowadzą do

delignifikacji włókna drzewnego (WD) oraz wykazują zdolność do plastyfikacji skrobi. Celem selekcji było otrzymanie kompozytu TPS/DES/WD, gdzie lignina jest ekstrahowana z włókna do osnowy „in situ” podczas termoplastyfikacji układu skrobia/DES/WD [A6]. Do badań wybrano trzy ciecze eutektyczne ciekłe w temp. pokojowej: CC:U (1:2), CC:G (1:2) oraz G:IM (1:1). Otrzymanie i badanie materiałów kompozytowych poprzedzono testami modyfikacji włókna w DES. Stopień delignifikacji WF zmienia się w następującym szeregu: G:IM>CC:U>CC:G. Mimo, że wszystkie badane DES wykazują zdolność rozpuszczania ligniny (typu kraft), co potwierdziła analiza mikroskopowa, to stopień jej ekstrakcji z WD zależy od typu DES. Mikrografy SEM wskazują na modyfikację powierzchniową włókna po potraktowaniu w DES w podwyższonej temperaturze. Powierzchnia włókien potraktowanych cieczą (przez 30 min w temp. 120°C lub 150°C) jest rozwłókniona (szczególnie po traktowaniu G/IM) i poszarpana. Analiza FTIR wskazuje też, że poza ligniną usuwana jest frakcja hemicelulozy (najbardziej przez G:IM), czyli polisacharydu łączącego ligninę z celulozą w strukturze drewna. W testach prowadzonych na 10 % dyspersjach - DES działał bezpośrednio na włókno, zatem wykonano dalsze badania w celu określenia wpływu DES jako plastyfikatora na włókno w osnowie TPS. Materiały kompozytowe przygotowano przez prasowanie na gorąco przedmieszek skrobia/DES/WD po 2-dniowym kondycjonowaniu zamkniętych przedmieszek w temp. pokojowej. Najwyższy udział WD, który dało się wprowadzić przy otrzymaniu wysokiego stopnia plastyfikacji DES wynosił 41,5 %wag. włókna względem skrobi, w układzie dla TPS plastyfikowanej G:IM (20,8 %wag.). Dla tego plastyfikatora osiągnięto także najlepsze właściwości mechaniczne: TS 11 MPa i MY 590 MPa. Im wyższy udział WD w materiale tym wyższe wartości wspomnianych parametrów i niższa wartość EB. Analiza DMTA również wskazuje na poprawę właściwości mechanicznych o czym świadczą wartości $\tan \alpha$ i modułu zachowawczego (G') (w temp. 25°C). Analiza mikroskopowa kompozytu w miejscu międzyfaz osnowa/wypełniacz wskazuje na „wyciek” ligniny i frakcji drobnowłóknistej co wskazuje na to, że nawet w układzie połączonym ze skrobią DES ma zdolność modyfikacji włókna, wspomaganą dodatkowo wysokim ciśnieniem i temperaturą. Analiza wytrzymałościowa, DMTA oraz mikroskopowa wskazuje na polepszoną adhezję włókna do osnowy wywołaną modyfikacją powierzchni włókna, w efekcie czego tworzy się interfejs na zasadzie „zahaczania/zakotwienia” włókna o osnowę. Ponadto przeprowadzono pomiary kąta zwilżania, co jest o tyle istotne, że parametr ten poza pracami wnioskodawcy dotyczącymi materiałów typu

TPS/DES nie był dotychczas przedstawiany w literaturze dot. tego typu kompozytów skrobiowych. Dla TPS/G:IM otrzymano wartości kąta powyżej 100° , co świadczy o znacznym stopniu zhydrofobizowania powierzchni tej klasy kompozytów skrobiowych. Zwiększoną hydrofobowość materiału potwierdziły także testy sorpcyjne, w których dla serii materiałów z G:IM stopień chłonności wilgoci (RH 50%) wynosił 4% i był odpowiednio ok. 3-krotnie i 2-krotnie mniejszy niż dla tych z CC:G oraz z CC:U. Z powyższych badań wynika, że większy wpływ na hydrofobowość ma rodzaj plastyfikatora niż zawartość włókna. Podsumowując, DES może działać nie tylko jako plastyfikator skrobi, ale także jako środek zwiększający adhezję włókna drzewnego do osnowy skrobiowej, co skutkuje istotną poprawą cech mechanicznych w pełni biodegradowalnych kompozytów polimerowych.

W pracy [A8] metodą wytlaczania przygotowano TPS plastyfikowaną dwoma DES wyselekcjonowanymi na podstawie wcześniejszych badań [A11]: CC:IM 3:7 i CC:U 1:2 w obecności montmorylonitu interkalowanego mocznikiem (UMMT). Poza metodami instrumentalnymi, które były wykorzystywane także w innych omawianych tu pracach, materiały kompozytowe TPS/DES/UMMT scharakteryzowano pod kątem przewodnictwa cieplnego. Wszystkie próbki cechowały się niskimi wartościami TS i YM oraz wysokimi wartościami EB. Dla TPS/CC:U wartość EB przekroczyła 200%. Obecność UMMT w układzie wpływała na obniżenie EB jedynie w odniesieniu do TPS/CC:U. Wyniki pomiaru przewodnictwa cieplnego wskazały, że obecność UMMT (a faktycznie samego wypełniacza mineralnego) prowadzi do obniżenia tego parametru o ok. 0,05 W/mk w stosunku do próbki referencyjnej, natomiast udział napelnacza (od 1 do 4 cz.w./100 cz.w. skrobi) nie wpływa na zmiany parametru. Wprowadzenie napelnacza do układów TPS/DES może znacznie wpływać na poprawę przetwórstwa o czym świadczą wyniki badań reologicznych (ARES) oraz DMTA. Krzywe reologiczne wskazały, że wprowadzenie UMMT do układu obniża lepkość stopu w układzie. Im wyższy udział napelnacza w TPS tym niższa lepkość w podwyższonej temperaturze. Podobny trend zanotowano także w wypadku krzywych DMTA, gdzie następuje niewielki spadek G' w zakresach wysokich temperatur.

Termoplastyfikację skrobi w obecności trójkomponentowej mieszaniny eutektycznej oraz ligniny przeprowadzono metodą wytlaczania również w pracy [A1]. DES otrzymano mieszając mocznik, rezorcynę (R) oraz chlorek choliny (URCC) w stosunku molowym 2:1:1. Otrzymana mieszanina

w wyniku utworzenia kompleksu między U a R uzyskała granatowe zabarwienie. Zanim ligninę wprowadzono do układu, sprawdzono jej rozpuszczalność w DES (80°C, 1 h). Analiza mikroskopowa potwierdziła jej rozpuszczalność w eutektyku. Ligninę Alcell (wyzolowaną metodą zasadową) wprowadzono do skrobi ziemniaczanej wraz z DES w postaci rozpuszczonej. Układ wytłoczono na ćwierćtechnicznej wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej LabTech (Tajlandia), o parametrach: 10 stref grzewczych, L/D 44. Wytłoczoną zgranulowano, następnie granulaty sprasowano na prasie hydraulicznej (120°C, 153 bar). Otrzymane filmy kondycjonowano w pomieszczeniu klimatyzowanym (25°C, 50% RH) co najmniej przez tydzień przed badaniami, które obejmowały testy wytrzymałościowe, analizę DMTA, spektroskopię IR, XRD oraz UV-Vis. Ponadto, filmy zbadano za pomocą kalorymetru stożkowego w celu zbadania ich właściwości uniepalniających. Analiza mikroskopowa wykazała, że DES rozpuszcza nawet 25% zawartość ligniny (to stanowi 10 cz.w. ligniny w przeliczeniu na skrobię). Pomimo rozpuszczonej formy napełniacza obecność ligniny w TPS wpływa na polepszenie właściwości mechanicznych (TS, YM) bez znacznego obniżenia EB, jednocześnie nie wpływając na właściwości przetwórcze. Krzywe DMTA, zwłaszcza moduły zachowawczy i stratności mają bardzo podobny przebieg. Wszystkie badane układy, zarówno TPS/DES jak i analogiczne materiały z ligniną, niezależnie od jej zawartości odznaczają się wysokim stopniem amorficzności. Badanie z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego pozwala na prognozowanie o możliwości rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali. Dzięki niemu można wyznaczyć parametry takie jak szybkości wydzielania ciepła (HRR) czy całkowite uwolnione ciepło (THR). Wartość maksymalna HRR (pHRR) jest ważnym parametrem określającym intensywność palenia się materiału. Wartość pHRR dla próbki TPS/DES jest o ok. 30% niższa niż dla materiałów z ligniną, niezależnie od jej zawartości (wzrost z 225 do 238 kW/m²). THR dla TPS/DES wynosił 27 MJ/m², natomiast dla układów TPS/DES/lignina wartości uległy znacznej redukcji (dla próbki z 10 cz.w. ligniny wartość obniżyła się o 33%). Potencjalnym zastosowaniem opracowanych materiałów może być wykorzystanie ich do produkcji agrotworzyw, np. mulczy, doniczek do rozsąd, zwłaszcza na obszarach gdzie wciąż praktykowane jest wypalanie traw, co może ograniczyć rozprzestrzenianie się pożaru.

4.3. Podsumowanie – elementy nowości naukowej osiągnięć zawartych w zbiorze

Osiągnięcia

1. Otrzymanie i charakterystyka mieszanin głęboko eutektycznych (DES), w tym serie mieszanin dotychczas nie opisanych w literaturze oraz po raz pierwszy zastosowanych jako modyfikatory skrobi.
2. Wyraźnie zróżnicowano proces rozpuszczania od procesu żelowania skrobi, podkreślając ważną rolę techniki DSC i mikroskopii w analizie porównawczej.
3. DES na bazie mocznika wykazuje podobne działanie wobec skrobi jak molekularne ciecze jonowe (IL) jednocześnie wykazując znacznie wyższą stabilność termiczną układów na bazie skrobi i plastyfikatora.
4. Otrzymane DES pełnią rolę efektywnych rozpuszczalników i/lub plastyfikatorów skrobi.
5. Podział DES na dwie grupy: rozpuszczające (r-DES) i nierozpuszczające (nr-DES) skrobi, co znacznie wpływa na proces plastyfikacji i końcowe właściwości TPS.
6. Otrzymanie TPS plastyfikowanej nr-DES o polepszonych właściwościach mechanicznych (zbliżonych lub wyższych wartościach wytrzymałości na zerwanie przy wyższych wartościach wydłużenia przy zerwaniu), w porównaniu z konwencjonalnymi plastyfikatorami (np. glicerolem).
7. Otrzymanie DES pełniącego jednocześnie rolę plastyfikatora i środka sieciującego polisacharyd.
8. Otrzymanie TPS o zmniejszonej lub wyeliminowanej tendencji do retrogradacji.
9. Wprowadzenie do kompozytu TPS/DES do ponad 40% napelnacza w postaci włókna drzewnego.
10. Otrzymanie kompozytów biodegradowalnych skrobia/włókno drzewne, w którym DES pełni jednocześnie rolę plastyfikatora, modyfikatora włókna (delignifikacja, fibrylacja powierzchni włókna) oraz środka zwiększającego adhezję wypełniacza z osnową skrobiową.
11. Otrzymanie kompozytów skrobiowych o właściwościach uniepalniających.
12. Umożliwienie wprowadzenia ligniny w postaci rozpuszczonej, co ułatwia dalsze przetwarzanie TPS.
13. Otrzymanie kompozytów TPS/DES z MMT o dobrych właściwościach przetwórczych.

14. Dzięki szerokiemu spektrum doboru komponentów DES stosowanych do skrobi, produkty modyfikacji mogą być wykorzystane w wielu gałęziach przemysłu, np. w spożywczym, rolniczym, ogrodnictwym.
15. Dzięki odpowiedniemu doborowi komponentów eutektyków do tworzenia DES, końcowym materiałom polimerowym można nadać dodatkową funkcjonalność, np. zabarwienie, barierę wobec UV, uwalnianie substancji aktywnych.
16. Publikacja wyników w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym z IF 2,2 - 9,4.

4.4. Podsumowanie bibliograficzne zbioru (na dzień 13.09.2022)

Liczba publikacji	11
Sumaryczny IF (liczony wg roku publikacji)	60,518
Ilość cytowań publikacji w zbiorze (bez autocytowań)	261 (216)
Sumaryczna liczba punktów list MeiN (wg lat publikacji)	935

5. Omówienie działalności naukowej

Po ukończeniu studiów na kierunku Ochrona Środowiska, na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego (ZUT) w Szczecinie, rozpoczęłam studia doktoranckie w Instytucie Polimerów. Tematem pracy doktorskiej były badania nad karboksymetylacją skrobi, jej charakteryzacją oraz modyfikacją. Resultatem badań było 5 publikacji w czasopismach naukowych z IF o zasięgu międzynarodowym i prezentowanie wyników na kilku konferencjach międzynarodowych i krajowych. Podczas studiów doktoranckich, poza realizacją tematu rozprawy, rozpoczęłam także badania nad semihydrofilowymi solami amoniowymi jako środkami organofilizującymi glinokrzemiany, nad cieczami jonowymi oraz mieszaninami głęboko eutektycznymi w kontekście plastyfikowania skrobi. Po ukończeniu studiów doktoranckich w listopadzie 2014, w marcu 2015 r. rozpoczęłam pracę jako samodzielny referent techniczny w Zakładzie Materiałów Polimerowych, gdzie między innymi kontynuowałam badania nad mieszaninami eutektycznymi. Opiekowałam się dyplomantką oraz studentką z wymiany studenckiej Erasmus, które prowadziły badania nad kationizacją skrobi. We wrześniu 2015 wyjechałam na półroczne stypendium naukowe Visby na Uniwersytet w Karlstad w Szwecji, w którym realizowałam

własny projekt badawczy pod opieką Dr inż. Caisy Johansson dotyczący otrzymywania i charakterystyki filmów skrobiowych otrzymywanych metodą wylewania, plastyfikowanych mieszaninami głęboko eutektycznymi. W ramach tej działalności (D1-2) powstały dwie publikacje A9 i A10. Po powrocie od lutego 2016 do czerwca 2019 pracowałam jako adiunkt naukowy kierując własnym projektem naukowym D1-1 w Instytucie Polimerów na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie. Efektem realizacji projektu było 8 publikacji oraz zaprezentowanie wyników na 2 konferencjach naukowych o zasięgu międzynarodowym oraz na jednej konferencji krajowej. W maju 2019 rozpoczęłam pracę w Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych (CBIMO) na Wydziale Nauk o Żywności i Rybactwa ZUT w Szczecinie jako asystent naukowo-dydaktyczny, a od kwietnia 2021 jestem na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego. W CBIMO prowadzę zajęcia dydaktyczne, realizuję projekty badawcze: własny oraz jako wykonawca, a także wykonuję badania zlecone przez podmioty zewnętrzne. W jednostce zatrudnienia zajmuję się przetwórstwem tworzyw sztucznych i materiałów kompozytowych, obejmującym wytłaczanie, wytłaczanie z wylewaniem typu CAST, wytłaczanie z rozdmuchiowaniem, termoformowanie próżniowe. Realizowane przeze mnie badania obejmują modyfikację oraz charakterystykę materiałów polimerowych, głównie testy wytrzymałościowe (rozciąganie, przebicie, zginanie, twardość) wyznaczenie współczynnika tarcia, wyznaczanie MFI, analizę UV-Vis zarówno do oceny transparentności/właściwości barierowych wobec UV-Vis, jak i do analizy ilościowej roztworów (testy migracji), analizę FTIR i Ramana. Prowadzę także badania właściwości barierowych (OTR, WVTR). Dzięki dostępnym w CBIMO komorom starzeniowym prowadzę badania wpływu promieniowania UV na właściwości zarówno folii jak i innych materiałów (np. produktów spożywczych). Dodatkowo, w ramach rozszerzenia pola badawczego na aktywne/funkcjonalne opakowania do żywności - zajmuję się oceną właściwości antyoksydacyjnych metodą DPPH oraz wyznaczaniem zawartości polifenoli. W ramach pracy w CBIMO obecnie kieruję własnym projektem badawczym w ramach konkursu TANGO V (NCBR), jestem także wykonawcą w projekcie GREEN-MAP (Horyzont 2020). Dodatkowo, byłam także wykonawcą w 4 projektach badawczych lub badawczo-rozwojowych.

W czasie prowadzenia działalności naukowej stałam się autorką lub współautorką 24 publikacji naukowych (17 po uzyskaniu stopnia doktora) w czasopiśmie indeksowanym na liście JCR. Wyniki swoich prac przedstawiłam na konferencjach międzynarodowych i krajowych

(21 prezentacji posterowych, 3 wygłoszone referaty). Dodatkowo, część wyników została objęta ochroną prawną (6 patentów oraz 3 zgłoszenia patentowe).

a) Projekty po uzyskaniu stopnia doktora – jako kierownik:

Projekty D1-1 oraz D1-2 będące podstawą zbioru (str. 4)

D2-1. Projekt „Funkcjonalne biodegradowalne materiały polisacharydowe z przeznaczeniem do uprawy roślin” (konkurs TANGO V) finansowany przez Narodowe Centrum Badań i rozwoju; 01.01.2022-28.02.2023

Rola: zarządzanie projektem, otrzymywanie DES, sporządzanie przedmieszek, wytlaczanie, prasowanie granulatu, charakterystyka materiału: m.in. właściwości mechaniczne, termomechaniczne, analiza FTIR, promocja rezultatów projektu.

b) Projekty po uzyskaniu stopnia doktora – jako wykonawca:

D3-1. Grant „Odpowiedzialny społecznie Proto_lab”: “Opracowanie powłok i granulatów tworzyw sztucznych o przedłużonym działaniu antywirusowym do produkcji materiałów i elementów urządzeń” Urząd Marszałkowski Województwa Zachodniopomorskiego; okres zatrudnienia: I 08-10.2020; II 03-09.2021 – wykonawca

Rola: W projekcie zajmowałam się modyfikacją komercyjnych tworzyw sztucznych z grupy poliolefin (głównie polietylenu LDPE oraz LLDPE) na drodze regranulacji i wytłaczania z wylewaniem typu CAST w celu nadania im aktywności antymikrobiologicznej. Dodatkowo zajmowałam się charakterystyką otrzymanych tworzyw: analiza UV-Vis, FTIR, właściwości mechaniczne i termiczne. W ramach działalności powstała publikacja B1.

D3-2. Projekt LIDER: „Samoprzylepne kleje silikonowe do zastosowań specjalnych (SPECSIL)” kierownik: Dr inż. Adrian K. Antosik – wykonawca (styczeń 2021 – maj 2022)

Rola: W projekcie SPECSIL zajmowałam się doбором napełniaczy do żywic silikonowych, modyfikacją i charakterystyką napełniaczy, głównie z grupy glinokrzemianów (modyfikacja powierzchniowa poprzez naszczepianie grup funkcyjnych oraz organofilizacja montmorylonitu związkami amoniowymi) oraz syntezą modyfikatorów. Charakterystyka obejmuje analizę

rozmiaru cząstek (MasterSizer), FTIR oraz opracowanie wyników analizy XRD. W ramach działalności dotychczas powstały zgłoszenie patentowe P2-2 i P2-3.

D3-3. Projekt Bon na Innowacje (PARP) „Opracowanie powłok z wykorzystaniem substancji dopuszczonych do kontaktu z żywnością, nanoszonych na powierzchnię materiału celulozowego, charakteryzujących się polepszoną barierowością na tłuszcz i wodę” – wykonawca (01.02.2020 – 30.08.2020)

Rola: Moją rolą w projekcie było otrzymanie kompozycji powłokotwórczych na bazie surowców naturalnych i aplikacja ich na podłoże papierowe metodą powlekania za pomocą ryflowanych wałków. Powleczony papier poddałam analizie zwilżalności/nasiąkliwości, FTIR oraz wyznaczyłam wartości gramatury. W ramach działalności powstało zgłoszenie patentowe P2-1.

D3-4. Projekt GREEN MAP “Novel green polymeric materials for medical packaging and disposables to improve hospital sustainability”, PR UE Horyzont 2020 MSCA RISE, kierownik: Prof. dr hab. Mirosława El Fray; ZUT w Szczecinie, okres zatrudnienia: - wykonawca

Rola: W Projekcie GREEN-MAP zajmuję się obecnie przetwarzaniem komercyjnych poliestrów na bazie surowców naturalnych metodami bezrozpuszczalnikowymi w celu otrzymania folii do celów opakowaniowych. Otrzymane folie poddane są ocenie właściwości mechanicznych oraz barierowych (wyznaczenie współczynnika transmitacji tlenu – OTR).

D3-5. Grant SONATA, NCN „Badania korelacji między strukturą nadcząsteczkową a właściwościami funkcjonalnymi nowych kopoliamido-estrów opartych częściowo na surowcach odnawialnych” 506-06-084-8628/6, kierownik: Dr inż. Sandra Paszkiewicz, Prof. ZUT, ZUT w Szczecinie okres zatrudnienia: 01.10.2021 - 31.01.2022 - wykonawca

Rola: W projekcie zajmowałam się oceną właściwości barierowych, głównie OTR poliestrów na bazie surowców naturalnych.

c) Projekty przed uzyskaniem stopnia doktora – wykonawca:

W ramach swojej działalności naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora byłam współwykonawcą w projektach naukowych oraz realizowałam 2 granty dziekańskie:

D4-1. Projekt badawczy własny N N508 6212 40 „*Karboksymetyloskrobia: technologia otrzymywania, charakterystyka fizykochemiczna i badania nad zastosowaniem*”, okres realizacji: 21.04.2011-20.10.2013, ZUT w Szczecinie- wykonawca

Celem działalności D1 była modyfikacja skrobi na drodze eteryfikacji za pomocą kwasu monochlorooctowego lub chlorooctanu sodu w celu do otrzymania karboksymetyloskrobi (KMS) o średnim lub wysokim stopniu podstawienia (DS). Dodatkowo przeprowadzono badania nad potencjalnym zastosowaniem anionowej pochodnej skrobi. W ramach działalności opublikowano publikacje B6 – B9 oraz uzyskano patent P1-4.

D4-2. Projekt badawczy własny N N N N508 2410 33 „Hydrofilowe (nano)materiały skrobiopochodne”, okres realizacji: 05.11.2007 – 4.11.2010, ZUT w Szczecinie - wykonawca

W ramach działalności D2 dotyczącej kopolimeryzacji szczepionej skrobi na drodze wyłaczania w celu otrzymania rozpuszczalnych lub pęczniejących w wodzie pochodnych do zastosowania jako flokulanty superabsorbenty opublikowano publikację B12 oraz uzyskano patent:P1-5.

D4-3. Grant dla młodych naukowców (dziekański) nr 517-10-012-3582/17, 2013, „Kationowa skrobia i jej kompozycje z montmorylonitem” miejsce realizacji ZUT w Szczecinie, Instytut Polimerów

D4-4. Grant dla młodych naukowców (dziekański) nr 517-10-012-3582/17, 2011 „Termoplastyczne materiały skrobia/ciecz jonowa”, ZUT w Szczecinie, Instytut Polimerów

D4-5. Grant dla młodych naukowców (dziekański) nr 517-10-012-3582/17, 2013, „Kationowa skrobia i jej kompozycje z montmorylonitem” miejsce realizacji ZUT w Szczecinie, Instytut Polimerów

d) Publikacje po uzyskaniu stopnia doktora:

B1. M. Ordon, M. Zdanowicz, P. Nawrotek, X. Stachurska, M. Mizielińska *Polyethylene films containing plant extracts in the polymer matrix as antibacterial and antiviral materials*, IJMS, 2021, 22, 13438 (IF₂₀₂₁=5,924/punkty MEiN 140) (D3-1), liczba cytowań: 7 (bez autocytowań: 7)

B2. Ł. Łopusiewicz, M. Zdanowicz, S. Macieja, A. Bartkowiak, K. Kowalczyk, *Development and characterization of bioactive poly(butylene-succinate) films modified with quercetin for food packaging applications*, *Polymers*, 2021, 13(11), 1798 (IF₂₀₂₁=4,329/punkty MEiN: 100), liczba cytowań: 11 (bez autocytowań: 11)

B3. M. Zdanowicz, A. Markowska-Szczupak, T. Spychaj, *Carboxymethyl starch/medium fatty acid compositions: rheological changes during storage and selected film properties*, *Starch*, 2020, 72, 1900240 (IF₂₀₂₀=2,27/punkty MEiN: 70), liczba cytowań: 0

B4. K. Wilpiszewska A.K. Antosik, M. Zdanowicz, *The effect of citric acid on physicochemical properties of hydrophilic carboxymethyl starch-based films*, *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, 27, 1379–1387 (IF₂₀₁₉=2,765/punkty MEiN: 70), liczba cytowań: 26 (bez autocytowań:25)

B5. K. Kaczmarek, B. Grabowska, T. Spychaj, M. Zdanowicz, M. Sitarz, A. Bobrowski S. Cukrowicz, *Effect of microwave treatment on structure of binders based on sodium carboxymethyl starch: FT-IR, FT-Raman and XRD investigations*, *Spectrochimica Acta part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 199, 387-393 (IF₂₀₁₈=2,931/punkty MEiN: 100), liczba cytowań: 30 (bez autocytowań: 30)

B6. M. Zdanowicz, K. Wilpiszewska, T. Spychaj, *Deep eutectic solvents for polysaccharides processing. A review*, *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200, 361-380 (IF₂₀₁₈=6,04/punkty MEiN: 140), liczba cytowań: 165 (bez autocytowań: 158)

e) Publikacje przed uzyskaniem stopnia doktora:

B7. M. Zdanowicz, T. Spychaj, *Viscosity changes of aqueous carboxymethyl starch by partial crosslinking and montmorillonite addition*, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, DOI: 10.1002/app.40793 (IF₂₀₁₄=1,86/punkty MEiN: 25), liczba cytowań: 12 (bez autocytowań: 10)

B8. M. Zdanowicz, T. Spychaj, Z. Lenzion-Bieluń, *Crosslinked carboxymethyl starch: one step synthesis and sorption characteristics*, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 71, 87-93 (IF₂₀₁₄=4,784/punkty MEiN: 35), liczba cytowań: 21 (bez autocytowań: 19)

B9. T. Spychaj, M. Zdanowicz, J. Kujawa, B. Schmidt, *Carboxymethyl starch with high degree of substitution: synthesis, properties and application*, Polimery, 2013, 58, 501-509 (IF₂₀₁₃=1,121/punkty MEiN: 10), liczba cytowań: 30 (bez autocytowań: 29)

B10. T. Spychaj, K. Wilpiszewska, M. Zdanowicz, *Medium and high substituted carboxymethyl starch: synthesis, characterization and application*, Starch, 2013, 65, 22-33 (IF₂₀₁₃=1,795/punkty MEiN: 25), liczba cytowań: 105 (bez autocytowań: 99)

B11. K. Wilpiszewska, M. Zdanowicz, T. Spychaj, *Rheoviscometric characteristics of carboxymethyl starch/ montmorillonite aqueous systems – the effect of components and mixing method*, Advances in Polymer Technology, 2013, 32, 1-8 (IF₂₀₁₃=2,137/punkty MEiN: 25) liczba cytowań: 5 (bez autocytowań: 3)

B12. M. Zdanowicz, T. Spychaj, *Ionic liquids as starch plasticizers or solvents*, Polimery, 2011, 56, 861-864 (IF₂₀₁₁=1,121/punkty MEiN: 10), liczba cytowań: 43 (bez autocytowań: 33)

B13. M. Zdanowicz, B. Schmidt, T. Spychaj, *Starch graft copolymers as superabsorbents obtained via reactive extrusion processing*, Polish Journal of Chemical Technology, 2010, 12, 14-17 (IF₂₀₁₀=0,975/ punkty MEiN: 15), liczba cytowań: 27 (bez autocytowań: 27)

f) Patenty:

P1-1. A. Wróblewska, P. Miądlicki, Z. Czech, A. K. Antosik, M. Zdanowicz, *Opatrunek medyczny o właściwościach antyseptycznych i sposób otrzymywania opatrunków medycznych o właściwościach antyseptycznych*, Numer prawa: 238290 (2021)

P1-2. Z. Czech, A. K. Antosik, K. Wilpiszewska, M. Zdanowicz, *Opatrunek na skórę ze świeżo wykonanym tatuażem*, Numer prawa: 238292 (2021)

P1-3. A. Wróblewska, P. Miądlicki, A. Antosik, Z. Czech, M. Zdanowicz, *Plaster do zastosowania jako opatrunek medyczny i sposób otrzymywania plastrów do zastosowania jako opatrunki medyczne*, PL238962 B1 (2021)

P1-4. K. Wilpiszewska, M. Zdanowicz, *Sposób otrzymywania biodegradowalnych folii rozpuszczalnych w wodzie oraz biodegradowalna folia rozpuszczalna w wodzie*, 233948 B1 (2019)

P1-5. M. Zdanowicz, T. Spychaj Z. Czech, A. K. Antosik, *Sposób otrzymywania biodegradowalnej folii na bazie karboksymetylocelulozy, biodegradowalna folia na bazie karboksymetylocelulozy oraz zastosowanie biodegradowalnej folii na bazie karboksymetylocelulozy*, PL 228749 (2015)

P1-6. T. Spychaj, B. Schmidt, G. Krala, M. Zdanowicz, *Kopolimer szczepiony skrobi o wysokim stopniu rozpuszczalności w wodzie i sposób otrzymywania hydrofilowego kopolimeru szczepionego o wysokim stopniu rozpuszczalności w wodzie*, P 393 871 (2013)

g) Zgłoszenia patentowe:

P2-1. M. Walkowski, M. Zdanowicz, Ł. Łopusiewicz, A. Bartkowiak, *Sposób otrzymywania biodegradowalnej formacji powłokotwórczej na bazie skrobi oraz materiał pakowy z powłoką biodegradowalną*, P.437011 (zgłoszono 16.02.2021)

P2-2. A. K. Antosik, K. Mozelewska, M. Zdanowicz, Z. Czech, E. Makuch, *Dualna taśma samoprzylepna oraz sposób jej otrzymania*, (przyjęcie wniosku 01.04.2022), P.440832

P2-3. A. K. Antosik, K. Mozelewska, M. Weisbrodt, P. Miądlicki, M. Zdanowicz, *Dwustronnie klejąca taśma samoprzylepna o podwyższonej odporności termicznej oraz sposób jej otrzymywania*, P.440833 (przyjęcie wniosku 01.04.2022)

h) Prezentacje wygłoszone po uzyskaniu stopnia doktora:

1. M. Zdanowicz, *Starch treatment with deep eutectic solvents, ionic liquids and glycerol. A comparative study*, 73rd Starch Conversion & 18th European Bioethanol and Bioconversion Technology Meeting, Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung (AGF), Detmold, Niemcy, 29 – 31.03.2022 (online)

2. M. Zdanowicz, C. Johansson, *Właściwości mechaniczne i barierowe filmów skrobiowych plastyfikowanych mieszaninami głęboko eutektycznymi*, Materiały Polimerowe ‘Pomerania-Plast 2016’ Międzyzdroje, 7-10.06.2016

i) Prezentacje wygłoszone przed uzyskaniem stopnia doktora:

1. M. Zdanowicz, B. Schmidt, T. Spychaj, *Superabsorbencyjne kopolimery skrobiowe otrzymywane w bezodpadowej metodzie reaktywnego wytlaczania*, VIII Konferencja Technologiczne bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle i rolnictwie, Międzyzdroje 15-18.04.2010

i) Prezentacje posterowe po uzyskaniu stopnia doktora:

1. M. Zdanowicz, A. Antosik, M. Rokosa, M. Pieczykolan, *Project TANGO V: Development of polyfunctional biodegradable polysaccharides-based materials intended for plants cultivation*, 48th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering SSCHE 2022 and Membrane Conference PERMEA, 23-26.05.2022, Tatarskie Matliare, Słowacja

2. A. Antosik, K. Mozelewska, K. Gziut, M. Weisbrodt, E. Makuch, M. Musik, P. Miądlicki, M. Zdanowicz, A. Kraśkiewicz, A. Kowalczyk, K. Wilpiszewska, *SPECSIL – Silicone pressure-sensitive adhesives for special application - Progress in project*, 48th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering SSCHE 2022 and Membrane Conference PERMEA, 23-26.05.2022, Tatarskie Matliare, Słowacja

3. M. Zdanowicz, *Mieszanki głęboko eutektyczne jako nowe "zielone" plastyfikatory i rozpuszczalniki skrobi* – podsumowanie projektu, Materiały Polimerowe ‘Pomerania-Plast 2019’ Międzyzdroje, 5-7.06.2019

4. M. Zdanowicz, R. Jędrzejewski, T. Spychaj, *Urea-based deep eutectic solvents as starch plasticizers*, 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers, MoDeSt, Tokio, 2-8.09.2018

5. A. Grylewicz, T. Spychaj, M. Zdanowicz, *Simultaneous processing of thermoplastic starch/wood biocomposite and in-situ fiber modification with deep eutectic solvent*, 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers, MoDeSt, Tokio, 2-8.09.2018 (poster został nagrodzony przez czasopismo Biomacromolecules)

6. M. Zdanowicz, *Green deep eutectic solvents as simultaneous plasticizing and crosslinking agents for starch*, The 6th International Conference on Biobased and Biodegradable Polymers, BIOPOL, Mons 11-13.09.2017

j) Prezentacje posterowe przed uzyskaniem stopnia doktora:

1. M. Zdanowicz, T. Spychaj *Evaluation of crosslinked carboxymethyl starch. Sorption properties*, Konferencja: European Symposium on Biopolymers ESBP 2013, Lizbona, 7-9.10.2013

2. M. Zdanowicz T. Spychaj, *Ionic starches/montmorillonite aqueous systems: Viscosity enhancement and other properties*, Konferencja: Nanocomposites MoDeSt Workshop 2013, Warszawa, 8-10.09.2013

3. B. Schmidt, M. Zdanowicz, K. Wilpiszewska, T. Spychaj

Karboksymetyloskrobia- wpływ parametrów otrzymywania CMS na średnią masę molową i graniczną liczbę lepkościową, Konferencja: Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2013, Międzyzdroje, 4-7.06.2013

4. K. Wilpiszewska, A.K., Antosik M. Zdanowicz M., T. Spychaj B. Schmidt, *Otrzymywanie folii na bazie karboksymetyloskrobi*, Konferencja: Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2013, Międzyzdroje, 4-7.06.2013

5. M.Zdanowicz, J. Sochacka, T. Spychaj, *Sieciowana karboksymetyloskrobia otrzymywana metodą półsuchą. Ocena właściwości sorpcyjnych*, Konferencja: Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2013, Międzyzdroje 4-7.06.2013

6. M. Zdanowicz, T. Spychaj, *Charakterystyka fizykochemiczna sieciowanej karboksymetyloskrobi oraz jej roztworów/hydrożeli wodnych*, TeChem7, Kraków 8-12.07.2012

7. K. Wilpiszewska, M. Zdanowicz, T. Spychaj, *Rheviscosimetric characteristics of carboxymethyl starch/montmorillonite aqueous system* Konferencja: Biobased Polymers and Composites, BiPoCo, Sjófok, Węgry, 27-31.05.2012

8. M. Zdanowicz, B. Schmidt, T. Spychaj, *The influence of reaction parameters on final carboxymethyl starch molar weight*, Konferencja: Biobased Polymers and Composites, BiPoCo, Sjófok, Węgry, 27-31.05.2012

9. M. Zdanowicz, K. Wilpiszewska, T. Spychaj, *Rheoviscosimetric characteristics of aqueous carboxymethyl starch dispersions with montmorillonites* Konferencja: NanoIsrael, Tel Aviv, 26-27.03.2012
10. M. Zdanowicz, T. Spychaj *High substituted carboxymethyl starch: properties of aqueous solutions and dispersions with montmorillonite*, Konferencja: Polymer Advanced Technologies, Łódź 2-5.10.2011
11. B. Schmidt, K. Wilpiszewska, M. Zdanowicz, T. Spychaj, *Otrzymywanie i charakterystyka karboksymetyloskrobi o różnym stopniu podstawienia*, Konferencja: Aktualne trendy rozwoju technologii materiałów polimerowych Międzyzdroje 22-24.10.2011
12. M. Zdanowicz, T. Spychaj, *Karboksymetyloskrobia o wysokim stopniu podstawienia: właściwości jej wodnych roztworów oraz dyspersji z montmorylonitami*, Konferencja: Aktualne trendy rozwoju technologii materiałów polimerowych Międzyzdroje 22-24.05.2011
13. M. Zdanowicz, T. Spychaj, *Starch-based compositions and films modified with semihydrophilic organomontmorillonites*, 6th International Conference of Polysaccharides-Glycoscience 2010 Praga, 1-3.10.2010
14. M. Zdanowicz, K. Kowalczyk, T. Spychaj, *Novel semihydrophilic modified montmorillonites for polymeric composites*, Konferencja: 6th International ECNP Conference on Nanostructured Polymers & Nanocomposites, Madryt 28-30.04.2010
15. M. Zdanowicz, T. Spychaj K. Kowalczyk, *Modyfikacja montmorylonitu semihydrofilowymi, wielokationowymi związkami amoniowymi*, Konferencja: Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2010, Kołobrzeg, 8-11.06.20

k) Recenzje:

Kilkadziesiąt recenzji dla czasopism naukowych: Carbohydrate Polymers (17), International Journal of Biological Macromolecules (9), Journal of Molecular Liquids (4), Starch (4), Food Hydrocolloids (2), LWT (2), ACS Omega (1), ACS Sustainable Chemistry and Engineering (1), Journal of Applied Polymer Science (2), Polymer (1), BioResources (1), Polish Journal of Chemical Technology (1), MDPI (14): IJMS, Polymers, Molecules, Materials, Foods, Chemical Engineering, Gels.

5.1. Podsumowanie bibliograficzne dorobku (stan z dnia 13.09.2022)

Liczba publikacji	24
Sumaryczna ilość cytowań wg bazy Scopus/Web of Science (bez autocytowań)	743 (667)
Sumaryczny IF liczony wg punktów za rok publikacji	101,064
Index Hirscha Scopus/Web of Science (bez autocytowań)	15/14 (14/14)
Sumaryczna liczba punktów list MEiN	1775
Wygłoszone referaty	3
Prezentacje posterowe	21
Ilość projektów naukowych– kierownik/lider	2
Ilość projektów naukowych - wykonawca	6
Ilość uzyskanych patentów	6
Ilość zgłoszeń patentowych	3
Staż lub grant zagraniczny	1

6. Omówienie działalności dydaktycznej

W CBIMO prowadzę zajęcia laboratoryjne dla kierunku Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka z przedmiotów:

Opakowania do żywności i systemy pakujące S1 15 godz. (2019/2020, 2020/2021, 2021/2022, 2022/2023)

Nowoczesne opakowania do żywności S2 – 20 godz. N2 – 12 godz. (2019/2020, 2020/2021, 2021/2022, 2022/2023)

Chemia żywności S1 30 godz. (2019/2020, 2020/2021, 2021/2022, 2022/2023)

Enzymologia S2 15 godz. N2 – 9 godz. (2020/2021)

Nowoczesne technologie i techniki produkcji dodatków funkcjonalnych do żywności S1 6 godz. (2020/2021)

Na kierunku Mikrobiologia stosowana w zimowym semestrze w 2020 r. prowadziłam zajęcia laboratoryjne Procesy biodegradacji w przemyśle, a na kierunku Uprawa Winorośli i Winiarstwo ćwiczenia audytoryjne i laboratoryjne „Chemia Wina” (2021/2022).

W roku akademickim 2021/2022 byłam promotorką pracy inżynierskiej inż. Miłosza Józwiaka pt. „Otrzymywanie jadalnych folii polisacharydowych z dodatkiem ekstraktów roślinnych przeznaczonych do przechowywania żywności”. W latach 2017-2018 zrecenzowałam 3 prace dyplomowe zrealizowane na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie.

Poza regularnymi zajęciami dla studentów, prowadziłam **dotatkowe kursy i zajęcia**:

1. Kurs dla GA Polyolefines z zakresu przetwarzania polipropylenu, testów starzeniowych oraz charakterystyki, czerwiec-lipiec 2021 (22 godziny)
2. Wykład z zakresu polimerów biodegradowalnych dla studentów podyplomowych na Politechnice Poznańskiej (4 godz., 16.10.2020)
3. Prowadzenie zajęć dla licealistów pt. „Skrobia nie tylko do pieczenia” w 2018 r.
 - a) XVI Liceum Ogólnokształcące w Szczecinie
 - b) Liceum Prywatne w Szczecińskiej Szkole Florystycznej
4. Zajęcia laboratoryjne z buforów pH dla I Liceum Ogólnokształcącego w Szczecinie (2 godz.)

Działania promujące Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie oraz popularyzujące naukę obejmowały udział w Nocy Naukowców w (przygotowanie i omawianie prezentacji dot. recyklingu PET oraz segregacji odpadów) w 2013 r. prowadzenie warsztatów dla dzieci „DUTEK - Dziecięcy Uniwersytet Techniczny w 2010 i 2011 r. W roku 2019 udzieliłam wywiadu w audycji „Homo Science” w radiu TokFM dotyczącego tworzyw biodegradowalnych. Dodatkowo udzieliłam 3 wywiadów w mediach prasowych i radiowych: w Gazecie Wyborczej (Szczecin), Głosie Szczecińskim oraz w Ziemi Strzeleckiej.

Przed uzyskaniem stopnia doktora byłam członkiem komitetu organizacyjnego krajowych konferencji naukowych z serii „Materiały Polimerowe – Pomerania Plast” (2010, 2013, 2016 i 2019 r.) oraz członkiem komitetu organizacyjnego Seminarium Naukowego „Aktualne trendy w rozwoju technologii materiałów polimerowych” w 2011 r.

7. Wyróżnienia i nagrody:

1. Nagroda Rektora za ponadprzeciętną aktywność naukową za rok 2022.
2. Stypendium dla młodych naukowców Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego otrzymane w 2020.
3. Wnioskodawca znalazł się wśród 100 kobiet roku 2020 magazynu Forbes.
4. Znalezienie się na liście TOP 2% Elsevier (zawierającej m.in. nazwiska naukowców, których publikacje są najczęściej cytowane przez innych autorów) za rok 2020
5. Nagroda Rektora za wybitne osiągnięcia naukowe za rok 2019
6. Nagroda czasopisma *Biomacromolecules* za plakat pt. *Simultaneous processing of thermoplastic starch/wood biocomposite and in-situ fiber modification with deep eutectic solvent* na konferencji MoDeSt2018, 10th International Conference of Modification, Degradation & Stabilization of Polymers, Tokio, Japonia
7. Wyróżnienie w konkursie Eureka! DGP: M. Zdanowicz, T. Spychaj, Z. Czech, A.K. Antosik, Sposób otrzymywania biodegradowalnej folii na bazie karboksymetylocelulozy, biodegradowalna folia na bazie karboksymetylocelulozy oraz zastosowanie biodegradowalnej folii na bazie karboksymetylocelulozy PL 228749 (2015).

8. Współpraca z jednostkami innymi niż macierzysta:

1. Politechnika Poznańska Wydział Inżynierii Mechanicznej (dr hab. Mateusz Barczewski, Prof. PP)
- charakterystyka folii polipropylenowych
2. Politechnika Warszawska Wydział Inżynierii Materiałowej (dr inż. Kamila Sałasińska)
- charakterystyka kompozytów TPS/DES/wypełniacz
3. Politechnika Bydgoska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej (dr inż. Krzysztof Lewandowski, dr inż. Katarzyna Skórczewska)
- charakterystyka kompozytów TPS/DES/wypełniacz
4. Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk (dr hab. Andrzej Łapiński)
- otrzymywanie filmów polisacharydowym przewodzących protonowo
5. Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie (dr inż. Beata Grabowska) – otrzymywanie karboksymetyloskrobi jako spoiwa piasku formierskiego

9. Współpraca z przemysłem:

Ze względu na podpisanie umów o poufności nazwy firm są zastąpione numerami:

1. „Badania mechaniczne/wytrzymałościowe na rozciąganie” Firma 1.
2. „Badania laboratoryjne dla przetwórstwa polilaktydu (PLA)” Firma 2.
3. „Badania oceny właściwości barierowych tworzywa poprzez wykonanie próby wytłaczania metodą CAST oraz badanie przenikalności pary wodnej – WVTR z granulatu wraz z raportem badań – Firma 3
4. „Wykonanie badania próby rozdmuchu folii z recyklatu folii otrzymanej w nowej technologii opracowanej przez zleceniodawcę oraz badanie mechaniczne wytrzymałości na rozciąganie folii poliolefinowych PE, z recyklatu PE oraz opakowań foliowych typu torebka – Firma 4.
5. „Próby wytłaczania skrobi z modyfikatorem” Firma 5.
6. „Oznaczenie charakterystyki folii: badania mechaniczne, stopnia kurczliwości oraz zgrzewalności” dla Przedsiębiorstwa 6.
7. „Analiza spektroskopii w podczerwieni – badanie powłoki na materiale papierowym” – Firma 7.
8. Analiza FTIR-ATR tacek do żywności oraz folii do wykonania opakowań do żywności - Firma 8 i 9.
9. Badania wytrzymałościowe naciętej laserowo folii – Firma 10.
10. Analiza zmian morfologicznych wsadu po testach starzeniowych – Firma 10.
11. Regranulacja polietylenu ze środkiem aktywnym, wytłaczanie folii z wylewaniem typu CAST otrzymanego materiału oraz testy adhezji folii do gładkich powierzchni – Firma 11.
12. Regranulacja PLA z plastyfikatorem dostarczonym przez Zleceniodawcę oraz próby otrzymania folii – Firma 2.
13. Analiza próbek metodą z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni FTIR-ATR – Firma 12.

.....
(podpis wnioskodawcy)