

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **236529**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428768**

(22) Data zgłoszenia: **31.01.2019**

(51) Int. Cl.

C08L 3/02 (2006.01)

C08L 89/00 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania trójskładnikowych biodegradowalnych struktur
na bazie surowców odnawialnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
10.08.2020 BUP 17/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
25.01.2021 WUP 02/21

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET HUMANISTYCZNO-
-PRZYRODNICZY IM. JANA DŁUGOSZA
W CZĘSTOCHOWIE, Częstochowa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WOJCIECH CIESIELSKI, Częstochowa, PL
MAGDALENA KRYSZYJAN, Zakrzów, PL
AGNIESZKA FOLENTARSKA, Działoszyn, PL
SANDRA ŻARSKA, Gorzkowiczki, PL**

PL 236529 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trójskładnikowych biodegradowalnych struktur na bazie surowców odnawialnych wybranych z grupy obejmującej polisacharydy, białko i tłuszcze, przeznaczone głównie do pakowania produktów żywnościowych.

W chwili obecnej brak jest badań dotyczących kompleksów trójskładnikowych, złożonych z polimerów naturalnych: polisacharydów o różnym ładunku elektrycznym, białek i tłuszczów. Nie ma również doniesień informujących jakie są mechanizmy powstawania tych kompleksów oraz jakie interakcje zachodzą pomiędzy polisacharydami, tłuszczami i białkami jednocześnie.

Z uwagi na wyczerpujące się surowce petro- i karbochemiczne, czynniki polityczne (dyktat surowcowy), ekonomiczne (wzrastające ceny koszty wydobycia węgla) oraz ekologiczne (zanieczyszczenie środowiska, zwłaszcza przy chemicznej przeróbce węgla) coraz więcej uwagi zwraca się na naturalne surowce odnawialne, tj. polisacharydy, białka i tłuszcze. W latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku starano się wprowadzić do użytku przedmioty jednorazowego użycia jak wypraski i ekstrudaty skrobiowe, z których produkowano np. naczynia stołowe, foremki i opakowania [1, 2]. Ich wytrzymałość mechaniczna i trwałość były zbyt niskie i dlatego do skrobi dodawano kilka procent naturalnych włókien [3] i polimerów syntetycznych [4]. Z łączenia skrobi z syntetycznymi lecz biodegradowalnymi polimerami, takimi jak poliestry, otrzymano powoli biodegradujące się polimery typu Mater-Bi [5]. Równolegle rozpoczęto użytkowanie tzw. tworzyw zielonych, którymi były kompozyty tworzone np. ze skrobi (do 40%), wprasowanej w polimery winylowe, np. polietylen. Takie tworzywa w większym stopniu zaspokajały wymogi estetyczne, niż ekologiczne. Skrobia dość szybko rozkładała się na CO₂ i wodę, pozostawiając w środowisku nierozłożony, polimer syntetyczny, o silnie negatywnym wpływie na środowisko [6]. Znane są też całkowicie degradowalne do CO₂ i H₂O, syntetyczne tworzywa z polimeryzowanych monomerów winylowych, zawierające odpowiednie katalizatory (tworzywa d2w), ale z racji swego pochodzenia, nie spełniają one dyrektywy Unii Europejskiej, w sprawie wykorzystania materiałów odnawialnych. Ponadto, ich wytwarzanie pochłania zbyt dużo energii [7]. Autorzy projektu opublikowali szereg prac, poświęconych syntezie i właściwościom binarnych kompleksów, składających się wyłącznie z polisacharydów. Badając zachowanie się wody (czasy relaksacji) w tych kompleksach za pomocą niskopolowego protonowego rezonansu jądrowego, poznano mechanizmy odpowiedzialne za powstawanie i właściwości tych kompleksów [10–12]. Kompleksy takie nadają się jako czynniki kontrolujące reologię żeli i ich teksturę [8, 9, 25, 26–28]. Oprócz tego autorzy wynalazku opublikowali prace [12–21] poświęcone syntezie binarnych kompozytów polisacharydowo-białkowych oraz jedną publikację poświęconą syntezie kompleksu polisacharydowo-fosfolipidowego [22] oraz wiele prac, dotyczących interakcji polisacharyd-polisacharyd [23–25].

W przypadku układów trójskładnikowych brak jest dotychczas wiedzy na temat mechanizmów powstawania tych kompleksów oraz ich interakcji.

Sposób wytwarzania trójskładnikowych biodegradowalnych struktur na bazie surowców odnawialnych, według wynalazku polega na tym, że:

- a) do polisacharydu skrobi ziemniaczanej, dodaje się białko albuminę, ogrzewa się do temperatury 70 do 95°C i po minimum 30 minutach dodaje się tłuszcz kwas stearynowy i ponownie ogrzewa do temperatury 70 do 95°C, przy czym substraty łączy się ze sobą w stosunku od 10:10:2 do 10:5:1, albo
- b) do polisacharydu wybranego z grupy obejmującej skrobię ziemniaczaną, dodaje się tłuszcz wybrane z grupy obejmującej kwas stearynowy, ogrzewa się do temperatury 70 do 95°C i po minimum 30 minutach dodaje się białka wybrane z grupy obejmującej albuminę i ponownie ogrzewa do temperatury 70 do 95°C, przy czym substraty łączy się ze sobą w stosunku od 10:2:10 do 10:1:5, albo
- c) do tłuszczu wybranego z grupy obejmującej kwas stearynowy, dodaje się białka wybrane z grupy obejmującej albuminę, miesza się i po 30 minimum minutach dodaje się polisacharyd skrobię ziemniaczaną i ogrzewa do temperatury 70 do 95°C, przy czym substraty łączy się ze sobą w stosunku od 2:10:10 do 1:5:10.

Otrzymana mieszanina jest gotowa do dalszego przerobu i zastosowania do otrzymywania folii biodegradowalnych oraz opakowań produktów żywnościowych.

Wstępne badania własne wykazały, że białka i lipidy dodawane do zżelowanej naturalnej skrobi mają znaczący wpływ na jej stabilność termiczną. Na fig. 1 przedstawiono krzywe

DSC/TG/DTG składników trójskładnikowych mieszanin: kwasu stearynowego, skrobi ziemniaczanej i albuminy.

Białka i lipidy jako niestabilne termicznie łatwo ulegają rozkładowi. Sytuacja ta powoduje znaczną utratę masy układu (PS+SA)+A podczas rozkładu termicznego. Utrata wagi w tym przypadku wyniosła 98%. Lipidy obecne w układzie początkowym (PS+SA) tworzą głównie kompleksy adsorpcyjne, a tylko niewielkie ilości są zamykane w helisach amylozy i amylopektyny. Niska stabilność termiczna układu sugeruje również, że właściwości matrycy skrobiowej nie są czynnikiem stabilizującym. System (A+SA)+PS charakteryzuje się wyższą stabilnością. Całkowita utrata wagi w tym wynosi tylko około 35%. W przypadku układu (PS+A)+SA utrata masy wynosi 65% podczas ogrzewania do 300°C (fig. 2). Jest to spowodowane tworzeniem złożonych układów polisacharydów z albuminą, co powoduje wzrost temperatury rozkładu. Wykazano znaczne zmiany w ziarnistej strukturze skrobi po jej kleikowaniu, co w dużej mierze zależało także od kolejności mieszania składników (skrobia, białko, lipid). Stwierdzono, że skrobia ma silnie rozwiniętą powierzchnię i jednolitą strukturę, co powinno ułatwiać kontakt z innymi substratami. Kolejność dodawania składników do mieszanki wpływa na ostateczną strukturę systemów.

Poniżej przedstawiono przykłady wykonania wynalazku.

Przykład

Surowce łączono ze sobą w różnej kolejności:

- (i) Łączenie kompleksów skrobia ziemniaczana-albumina z kwasem stearynowym (PS+A)+SA w proporcjach: 10:10:2 oraz 10:5:1 w temperaturze 75 i 90°C
- (ii) Łączenie kompleksów skrobia ziemniaczana-kwas stearynowy z albuminą (PS+SA)+A w proporcjach: 10:2:10 oraz 10:1:5, temperaturze 80 i 90°C
- (iii) Łączenie kompleksów albumina-kwas stearynowy ze skrobią ziemniaczaną (A+SA)+PS w proporcjach: 2:10:10 oraz 1:5:10 temperaturze 70 i 95°C

Otrzymane układy ostudzono do temperatury pokojowej. Przeprowadzono badania przy użyciu analizy termicznej (DSC/TG), skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) z detektorem EDS, FTIR i badania reologiczne systemów trójskładnikowych.

Na fig. 3 przedstawiono zdjęcia wykonane przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej SEM układów trójskładnikowych: skrobia ziemniaczana/kwas stearynowy/albumina. Wykazano znaczne zniszczenie ziarnistej struktury skrobi po jej skleikowaniu i wykazano, że struktura powierzchni zależy od kolejności łączenia składników mieszaniny (strach, białko, lipid). Stwierdzono, że skrobia ma silnie rozwiniętą powierzchnię i jednolitą strukturę, przez co powinna ułatwiać kontakt z innymi odczynnikami. Kolejność dodawania składników do mieszaniny ma wpływ na ostateczną strukturę systemów.

Na fig. 3.1 zaobserwowano kompleksowanie skleikowanej skrobi do struktury układu lipid-białko. Fig. 3.2 pokazuje ciągłą warstwę na powierzchni. Na fig 3.3 obserwujemy nieciągłą powierzchnię zawierającą małe zachodzące na siebie warstwy.

Drgania rozciągające wiązań O-H pojawiają się na obszarze około 3420 cm⁻¹ (fig. 4). Na widmach FTIR można zobaczyć pasma przy 2918–2850 cm⁻¹ odpowiadające drganiom rozciągającym C-H i pasmom 1660–1646 cm⁻¹ odpowiadające rozciąganiu wibracyjnemu C=O. W obszarze „odcisków palców” we wszystkich badanych układach występują trzy piki charakterystyczne dla drgań rozciągających się w zakresie -C-O-, pochodzących ze skrobi.

Analiza reologiczna wykazała, że wszystkie trójskładnikowe kompleksy wykazują zależność modułów mechanicznych od częstotliwości, dlatego ich struktura była charakterystyczna dla słabych żeli. Najwyższymi wartościami G' i G'' charakteryzował się kompleks (PS+A)+SA. Dwa pozostałe kompleksy również wykazywały cechy słabych żeli, ale ich struktura była znacznie słabsza (fig. 5).

Literatura:

1. Griffin G.J.L., Chemistry and technology of biodegradable polymers. Chapman and Hall, Glasgow, 1994.
2. Hulleman S.H.D., Janssen F.H.P., Feil H., Polymer, 1998, 39, 2043.
3. Wollerdorfer M., Bader H., 1998, Industrial Crops and Products, 1998, 8, 105.
4. Serghat-Derradji H., Copinet A., Bureau G., Couturier Y., 1999. Starch, 51, 369.
5. Gołębiewski J., E, Gibas, R. Malinowski, Polimery, 2008, 53, 11.
6. <http://www.independent.co.uk/environment/climate-change/>
7. <http://www.degradable.net/what-is-d2w/what-is-d2w/>
8. Sikora M, Kowalski S, Tomasik P, Food Hydrocoll., 2008, 22, 943.
9. Sikora M, Tomasik P, Krystyjan M, Starch/Staerke 2010, 62, 341.
10. Sikora M, Krystyjan M, Tomasik P, Polimery, 2010, 55, 58.
11. Baranowska HM, Sikora M, Krystyjan M, Tomasik P, J. Food Eng. 2012, 109, 685.
12. Baranowska HM, Sikora M, Krystyjan M, Tomasik P, Polimery 2011, 56, 478.
13. Lii CY, Tomasik P, Zaleska H, Liaw SC, Lai MF, Carbohydr. Polym., 50, 19 (2002).
14. Grega T, Najgebauer D, Sady M, Tomasik P, Faryna M, J. Polym. Environ., 11, 75 (2003).
15. Zaleska H, Tomasik P, Lii CY, Food. Hydrocoll., 16, 215 (2002).
16. Zaleska H, Tomasik P, Lii CY, J. Food Eng., 53, 249 (2002).
17. Lii CY, Chan HH, Tomasik P, Lu S, J. Polym. Environ., 11, 115 (2003).
18. Sikora M, Tomasik P, Schilling CH, Sady M, Int. J. Food Sci. Technol., 40, 149 (2005).
19. Schilling CH, Tomasik P, Karpovich DS, Shepardson S, Garcha JJ. Polym. Environ., 12, 257 (2004).
20. Schilling CH, Tomasik P, Karpovich DS, Garcha J, Boettcher PT, J. Polym. Environ., 14, 203 (2005).
21. Schilling CH, Karpovich DS, Tomasik P, J. Biobased Mater. Bioenerg., 3, 1 (2009).
22. Białopiotrowicz T, Fiedorowicz M, Khachatryan G, Tomasik P, Bakos M, J. Mater. Sci., 95, 99 (2006).
23. Sikora M., Krystyjan M., Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2008, nr 1 (57), s. 23–40.
24. Krystyjan M., Ciesielski W., Khachatryan G., Sikora M., Tomasik P. LWT-Food Sci. Technol., 60 (2015) 131–136.
25. Krystyjan M., Adamczyk G., Sikora M., Tomasik P. Food Hydrocoll., 2013, 31, 270–276.
26. Baranowska H.M., Sikora M., Krystyjan M., Tomasik P. J. Food Eng. 2012, 109, (4), 685–690.
27. Krystyjan M., G. Adamczyk, M. Sikora, P. Tomasik, Food Hydrocoll., 31, 270–276 (2013).
28. Krystyjan M., W. Ciesielski, M. Sikora, P. Tomasik, LWT-Food Sci. Technol. 60 131–136 (2015).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania biodegradowalnych trójskładnikowych struktur na bazie surowców odnawialnych, **znamienny tym**, że:
 - a) do polisacharydu – skrobi ziemniaczanej, dodaje się białko – albuminę, ogrzewa się do temperatury 70 do 95°C i po minimum 30 minutach dodaje się tłuszcz – kwas stearynowy i ponownie ogrzewa do temperatury 70–95°C, przy czym substraty łączą się ze sobą w stosunku od 10:10:2 do 10:5:1, albo
 - b) do polisacharydu – skrobi ziemniaczanej, dodaje się tłuszcz – kwas stearynowy, ogrzewa się do temperatury 70– 95°C i po 30 minutach dodaje się białko – albuminę i ponownie ogrzewa do temperatury 70 do 95°C, przy czym substraty łączą się ze sobą w stosunku od 10:2:10 do 10:1:5, albo
 - c) do tłuszczu – kwasu stearynowego, dodaje się białko – albuminę, miesza się i po minimum 30 minutach dodaje się skrobię ziemniaczaną i ogrzewa do temperatury 70 do 95°C, przy czym substraty łączą się ze sobą w stosunku od 2:10:10 do 1:5:10.
2. Zastosowanie trójskładnikowych biodegradowalnych struktur na bazie surowców odnawialnych według zastrz. 1 do otrzymywania folii biodegradowalnych oraz opakowań produktów żywnościowych.

Rysunki

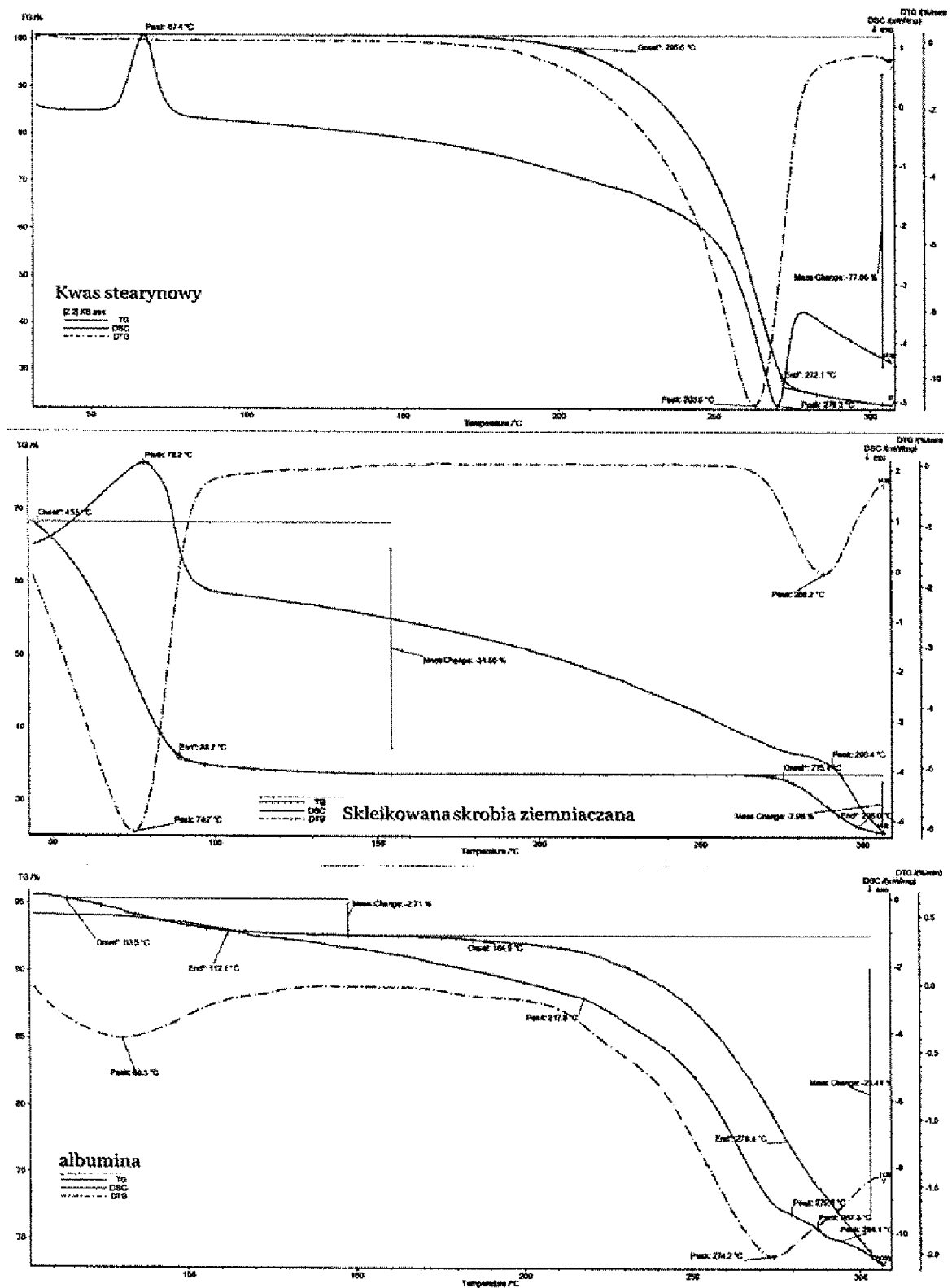


fig. 1. Krzywe DSC / TG / DTG składników trójskładnikowych: kwasu



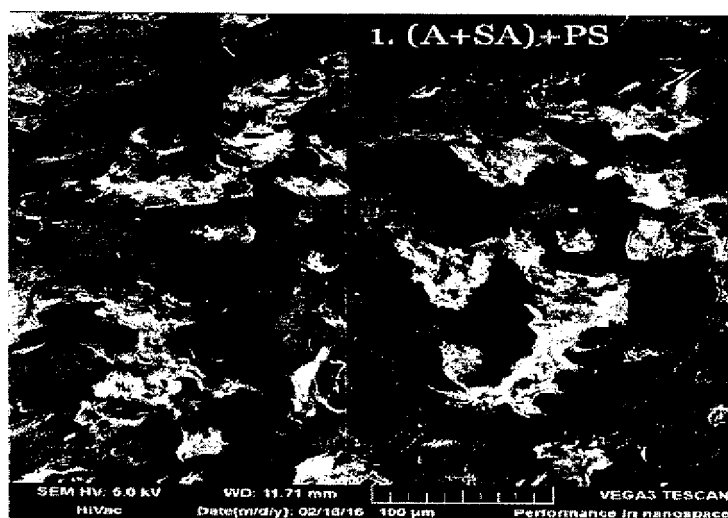


fig. 3.1

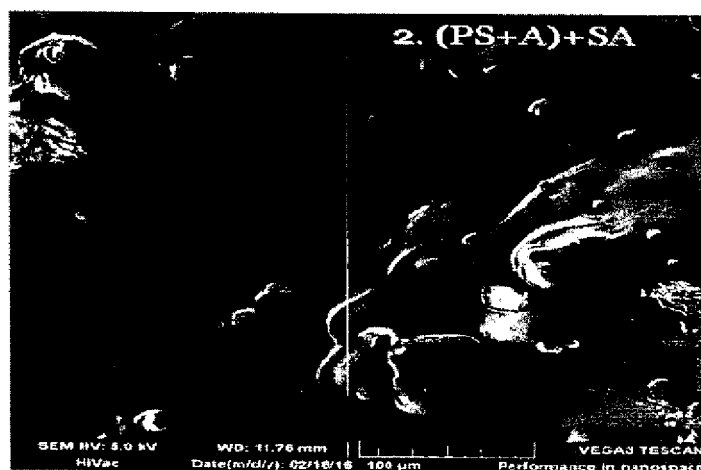


fig. 3.2

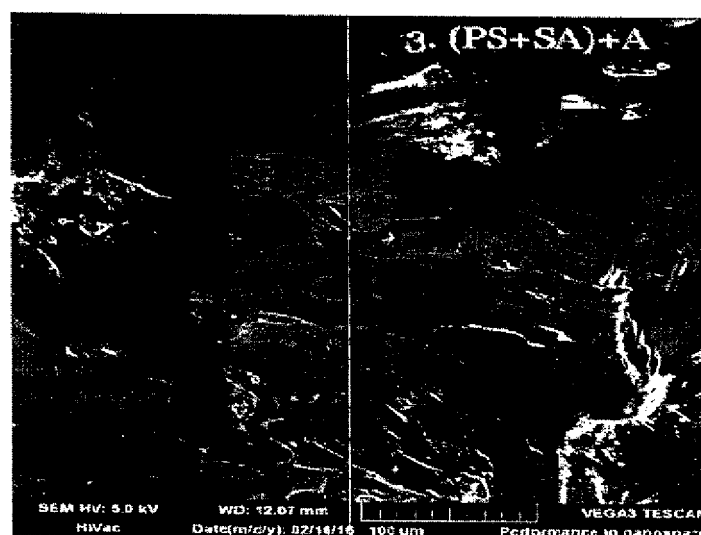


fig. 3.3

fig. 3. Zdjęcia SEM układów trójskładnikowych: skrobia ziemniaczana /kwas stearynowy/albumina

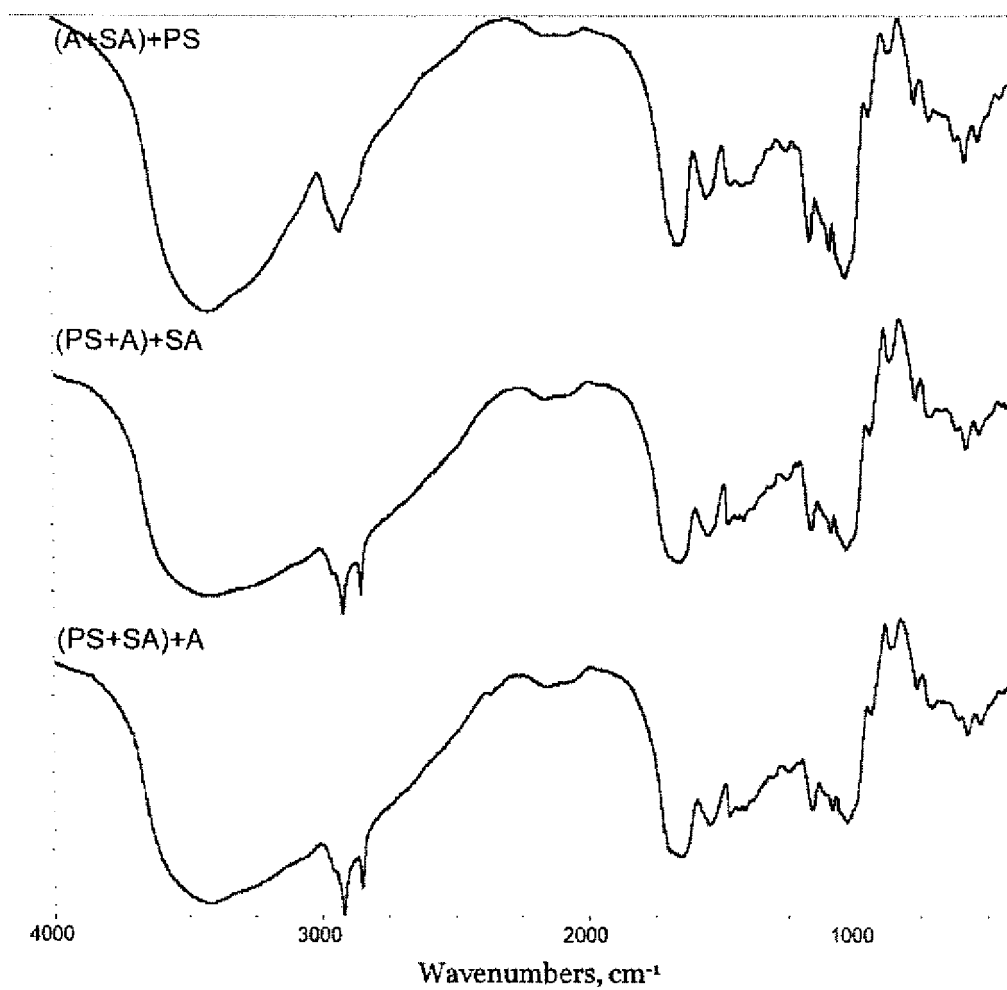


fig. 4. Widma FTIR układów trójskładnikowych:

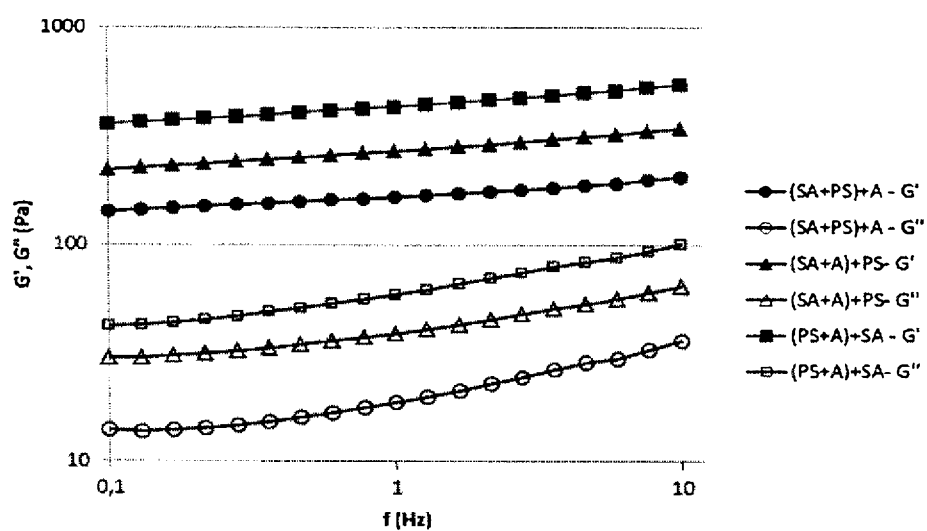


fig. 5. Moduły mechaniczne systemów trójskładnikowych.