

MIROŚLAWA PROCHOŃ^{*)}, GRAŻYNA JANOWSKA, ANITA PRZEPIÓRKOWSKA,
AGNIESZKA KUCHARSKA-JASTRZĄBEK

Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

Stabilność termiczna i palność biorozkładalnych materiałów elastomerowych

Streszczenie — Badano wpływ dodatku hydrolizatów keratyny na właściwości wulkanizatów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego. Sporządzano mieszanki kauczukowe zawierające 5, 10 lub 30 cz. mas. hydrolizatu kwasowego bądź enzymatycznego keratyny. Stwierdzono, że zmodyfikowana keratyna w postaci hydrolizatów sprzyja procesom sieciowania kauczuku, poprawia właściwości mechaniczne, zwiększa jego odporność na starzenie termooksydacyjne, ogranicza palność uzyskanych kompozytów a także zwiększa ich podatność na biologiczny rozkład w glebie.

Słowa kluczowe: kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, keratyna, hydrolizaty, palność, stabilność termiczna, właściwości mechaniczne, biorozkład.

THERMAL STABILITY AND FLAMMABILITY OF BIODECOMPOSABLE ELASTOMER MATERIALS

Summary — The effect of the addition of keratin hydrolysates on the properties of butadiene-acrylonitrile rubber vulcanizates was investigated. The rubber blends containing 5, 10 or 30 weight parts of an acidic or enzymatic keratin hydrolysate were prepared. It has been found that the modified keratin in the form of hydrolysates promotes the rubber cross-linking processes, improves the mechanical properties and resistance to thermo-oxidation ageing of the rubber, reduces the flammability of the obtained composites and increases their susceptibility to the biological degradation in a soil.

Keywords: butadiene-acrylonitrile rubber, keratin, hydrolysates, flammability, thermal stability, mechanical properties, biodecomposition.

WSTĘP

Polimery oraz tworzywa polimerowe są obecne w każdej dziedzinie życia, a ich wykorzystywana ilość systematycznie wzrasta. Jednym z problemów związanych z użytkowaniem takich materiałów jest ich podatność na procesy spalania, sprawiająca, że ryzyko powstania pożaru na skutek zapłonu jest bardzo duże. Ważnym i ciągle aktualnym zagadnieniem jest więc poszukiwanie sposobów ograniczenia palności tworzyw polimerowych. W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się również problemowi ich utylizowania. Najlepszym rozwiązaniem byłoby otrzymanie materiałów, które zachowując swoje korzystne właściwości mechaniczne i reologiczne, wykazywałyby jednocześnie zdolność do biorozkładu. Szanse na połączenie w jednym produkcie wszystkich wspomnianych cech daje użycie w charakterze napełniaczy w polimerowych kompozytach materiałów stanowiących odpad procesów produkcyjnych.

Odpady przemysłu garbarskiego na przykład, zawierają duże ilości keratyny [1–3] charakteryzującej się wysoką zawartością procentową azotu (15 %), która może być wykorzystana jako napełniacz mieszanek kauczukowych, a jej cena jest bardzo konkurencyjna w porównaniu z obecnie używanymi napełniaczami.

Takie rozwiązanie pozwoliłoby ponadto na uniknięcie problemów z utylizacją ścieków garbarskich które, podobnie jak zużyte wyroby polimerowe, nie są obojętne dla środowiska. W cząsteczce keratyny znajdują się atomy siarki, które mogą wspomagać sieciowanie kauczuku oraz atomy azotu, ograniczające podatność kauczuku na spalanie [2]. Obecnie dużym zainteresowaniem cieszą się nanokompozyty polimerowe, charakteryzują się one bowiem większą stabilnością termiczną, mniejszą palnością, a także stwarzają mniejsze zagrożenie pożarowe niż konwencjonalne kompozycje polimerowe [4]. Napełniacze o nanometrycznych wymiarach to najczęściej rozmaite krzemiany warstwowe, różne inne związki nieorganiczne, fulereny, nanorurki węglowe lub polimery naturalne [4, 5]. Otrzymanie cząstek pierwotnych o wymia-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: miroszlawa.prochon@p.lodz.pl

rach nanometrycznych nie nastęrcza większych trudności, istotne znaczenie ma natomiast dobór odpowiednich dodatków zapobiegających ich agregacji i aglomeracji. Keratynę można zastosować w roli napełniacza o nanometrycznych wymiarach [7, 8]. Jest to białko odporne na działanie wielu czynników chemicznych i fizycznych. Ogrzewanie keratyny w temp. ok. 130 °C (w środowisku wodnym) prowadzi do zmian strukturalnych, a w temperaturze powyżej 200 °C – do rozkładu aminokwasów [2]. Duża stabilność termiczna keratyny wynika ze struktury jej makrocząsteczki. Badania DSC wykazały, iż denaturacja suchej keratyny przebiega w temp. 230–240 °C, a temperatura ta ulega obniżeniu jeśli keratyna zawiera wodę. Na podstawie badań kinetycznych i analizy chemicznej stwierdzono, że w alfa-helisach keratyny zawierającej wodę, najpierw następuje rozszczępienie wiązania S-S cystyny, w alfa-helisach keratyny suchej następuje natomiast kontrolowany proces pirolizy. Znanne jest także zastosowanie mieszanin włókien celulozowych (bawełnianych lub kokosowych) z keratyną (wełną lub sierścią), w stosunku od 1:5 do 5:1, jako składnika bieżników opon zimowych [9]. Mieszanę taką wprowadzano w ilości 2–25 cz. mas. na 100 cz. mas. kauczuku SBR.

Na podstawie badań DSC i TGA wykazano, że nierozpuszczalne w wodzie aminokwasy pochodzące z keratyny, np. ptasich piór, wykazują właściwości przeciwutleniające i przeciwstarzeniowe [10, 11]. Hydrolizat keratyny piór ptasich, zmieszany z tlenkiem cynku [12] zastosowano jako napełniacz karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, uzyskując wulkanizaty charakteryzujące się zwiększoną odpornością termiczną i wytrzymałością na rozciąganie, korzystnymi właściwościami antypoślizgowymi oraz zwiększoną chłonnością wody, ułatwiającą transport enzymów powodujących biorozkład wulkanizatów po okresie ich użytkowania. Keratyna z piór ptasich wprowadzona do polietylenu dużej gęstości (PE-HD) wpływała na zmniejszenie elastyczności ale z zachowaniem biorozkładalnego charakteru kompozytu, a wprowadzona do polipropylenu (PP) modyfikowanego bezwodnikiem maleinowym przyczyniała się do poprawy właściwości mechanicznych [13, 14]. Dodatek keratyny jako napełniacza powoduje zmniejszenie gęstości kompozytu, a zatem i masy materiału, co może być bardzo pożądane w przypadku stosowania kompozytów polimerowych w charakterze materiałów konstrukcyjnych [15]. Keratyna poprawia ponadto odporność kompozytu na starzenie termooksydacyjne, zwiększa jego stabilność termiczną oraz zwiększa podatność na biorozkład [2]. Większość otrzymanych kompozytów z udziałem keratyny charakteryzuje się większą gęstością usieciowania, związaną z wytworzeniem węzłów jonowych oraz oddziaływaniem pomiędzy polarnymi cząsteczkami keratyny i niepolarnymi cząsteczkami matrycy polimerowej [16]. W celu poprawy właściwości uzyskiwanych materiałów polimerowych często stosuje się białko zmodyfikowane na drodze hyd-

rolizy, polegającej na jego depolimeryzacji do oligopeptydów lub poszczególnych aminokwasów. Zaletą hydrolizatów keratyny, w porównaniu z hydrolizatami innych białek, jest ich zdolność do wnikania w głąb i oddziaływania ze strukturą materiału polimerowego, dzięki temu ulegają poprawie właściwości materiału polimerowego, m.in.: wytrzymałość mechaniczna, twardość i odporność na starzenie. Napełniacze naturalne, takie jak białka, są wykorzystywane do wzmacniania kompozytów polimerowych ze względu na to, że posiadają wiele pożądanych cech, o które trudniej w przypadku napełniaczy nieorganicznych [17, 18]. Wykazują, m.in.: odporność mechaniczną, małą gęstość, dobrą wytrzymałość, odporność termiczną, biodegradowalność, są dostępne i tanie. Obecnie jako komponenty wykorzystuje się różne naturalne polimery w celu uzyskania materiałów zdolnych do biorozkładu. Podczas przebiegu procesu materiały takie są przyswajane przez mikroorganizmy, które powodują rozpad sieci przestrzennej materiału [19, 21].

Celem niniejszej pracy było otrzymanie stabilnych termicznie wulkanizatów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego napełnionego hydrolizatami keratyny, uzyskanej z sierści bydłowej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Odpadowa keratyna (Kaliskie Zakłady Garbarskie);
- kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy NBR, Perbunan 2255VP (Lanxness Deutschland GmbH), o zawartości merów akrylonitrylu 22 %;
 - siarka S₈ (Tarnobrzeg), gęstość 2,07 g/cm³;
 - *N*-cykloheksylo-2-benzotiazolosulfenamid CBS (Tioheksam, Duslo-Salo, Słowacja);
 - tlenek cynku (Huta Oława), o powierzchni właściwej 5–7 m²/g.
 - stearyna techniczna (POCh S.A., Gliwice).

Przygotowanie hydrolizatu keratyny

Keratynę poddawano hydrolizie kwasowej: 3 M H₂SO₄ (POCh S.A., Gliwice), temp. 105–110 °C, czas trwania 3 h, wydajność 65 %, lub dwuetapowej hydrolizie enzymatycznej: I etap 0,25 M NaOH (POCh S.A., Gliwice), temp. 85 °C, czas 2,5 h, I etap: 1 M H₂SO₄ (do uzyskania pH = 9), 3,3 g enzymu proteolitycznego (Novo Unhairing Enzyme NUE 12MP, Novozymes Switzerland AG, Szwajcaria) na 100 g hydrolizatu białkowego, temp. 50 °C, czas 3 h. Po zakończonych procesach hydrolizy produkty zagęszczano przy użyciu ewaporatora rotacyjnego Rotavapor R-215 (firmy Buchi Switzerland), suszono do stałej masy w temp. 50 °C za pomocą suszarki Binder FD 115, a następnie rozdrabniano stosując młynek kulowy MM400 prod. Retsch, GmbH.

Otrzymywanie próbek do badań

Mieszanki elastomerowe wytwarzano przy użyciu walcarki laboratoryjnej. Hydrolizaty keratyny (kwasowy K lub enzymatyczny E) dodawano do kauczuku NBR w ilości 5, 10 lub 30 (NBR5, NBR10 lub NBR30) cz. mas. na 100 cz. mas. kauczuku, pozostałe składniki mieszanki dodawano w następujących ilościach: ZnO – 5 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku, siarka – 1,5 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku, CBS – 1,5 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku, stearyna – 1 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku; oznaczenia próbek por. tabela 2.

Metody badań

– Wielkość cząstek oceniano techniką dynamicznego rozpraszania światła (DLS) przy użyciu aparatu Zetasizer nano S90.

– Analizę FT-IR wykonano przy użyciu spektrometru typu Bio-Rad 175 C, z przystawką SPLIT.

– Kinetykę wulkanizacji badano za pomocą wulkanometru WG-02 (ZACH METALCHEM), zgodnie z PN-ISO 3417:1994.

– Pęcznienie równowagowe wulkanizatów (Q_w) wyznaczano w toluenie i wodzie.

– Gęstość usieciowania (ν_T) określano na podstawie wyników pęcznienia równowagowego wulkanizatów, zgodnie z PN-ISO 1817:2001.

– Wytrzymałość mechaniczną otrzymanych kompozytów oceniano zgodnie z PN ISO 37:1998, stosując maszynę wytrzymałościową Zwick model 1442.

– Twardość wulkanizatów wyznaczano wg PN-71/C-04238, za pomocą twardościomierza Shore'a typu A, firmy Zwick/Roell (nacisk 12,5 N).

– Odporność na przyspieszone starzenie w powietrzu o podwyższonej temperaturze oznaczano na podstawie pomiaru naprężenia przy danym wydłużeniu, wg PN-88/C-04207, PN-82/C-04216 [2].

– Badania właściwości termicznych wykonano w atmosferze powietrza, przy użyciu derywatografu (MOM, Budapeszt), w temperaturze z zakresu 20–800 °C, z szybkością ogrzewania 7,9 °C/min oraz w atmosferze gazu obojętnego metodą dynamicznej kalorymetrii różnicową (DSC-204, Netzsch) w temperaturze z zakresu 20–100 °C oraz -100–500 °C, z szybkością ogrzewania 10 °C/min.

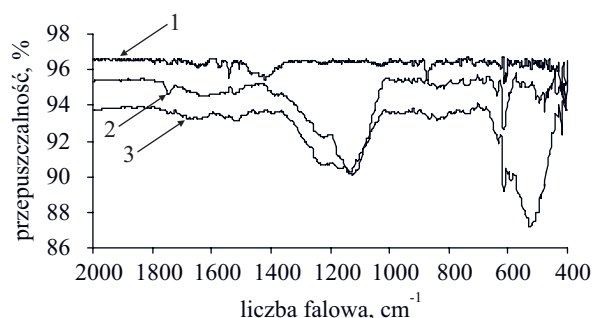
– Palność wulkanizatów oznaczano metodą wskaźnika tlenowego, zgodnie z PN-ISO 4589-2, za pomocą aparatu własnej konstrukcji [21], a także na podstawie pomiaru palności w powietrzu, stosując próbki o wymiarach takich samych jak w przypadku wskaźnika tlenowego.

– Analiza mikrobiologiczna (PN-EN ISO 846) polegała na przeprowadzeniu 30-dniowych testów glebowych, w temp. 30 °C i względnej wilgotności powietrza (WWP) 80 % (komora klimatyczna Memmert, typ HPP 108) [2].

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

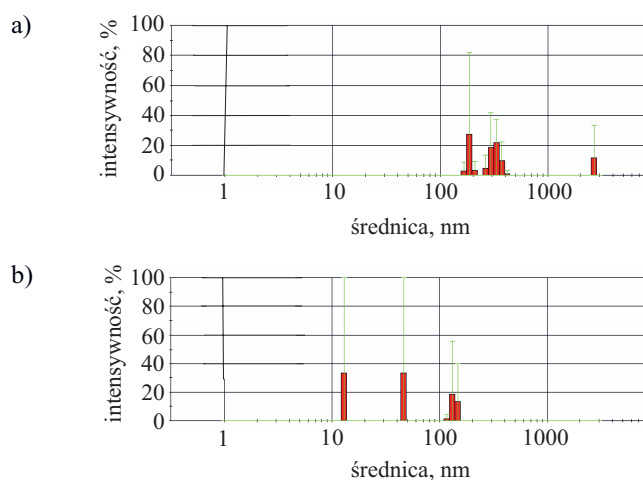
Bionapełniacze

Bionapełniacze użyte do wytworzenia kompozytów kauczuku NBR miały postać hydrolizatów keratyny. O przebiegu reakcji hydrolizy świadczą zarejestrowane zmiany w widmach FT-IR czystej keratyny i jej hydrolizatów (rys. 1). Zasadnicze zmiany, wywołane hydrolitycznym rozpadem keratyny na oligodipeptydy bądź aminokwasy, obejmują pojawienie się szerokich pasm absorpcji w zakresie liczb falowych 1020–1380 cm^{-1} , pochodzących od drgań walencyjnych amidów I, II i III rzędowych. Pasma związane z obecnością grup siarczkowych C-S i disiarczkowych grup S-S, pochodzących od aminokwasu cysteiny w keratynie, znajdujące się przy liczbie falowej, odpowiednio, 629 i 424 cm^{-1} , zmieniają swą intensywność i ulegają przesunięciom po hydrolizie kwasowej do 602 cm^{-1} i



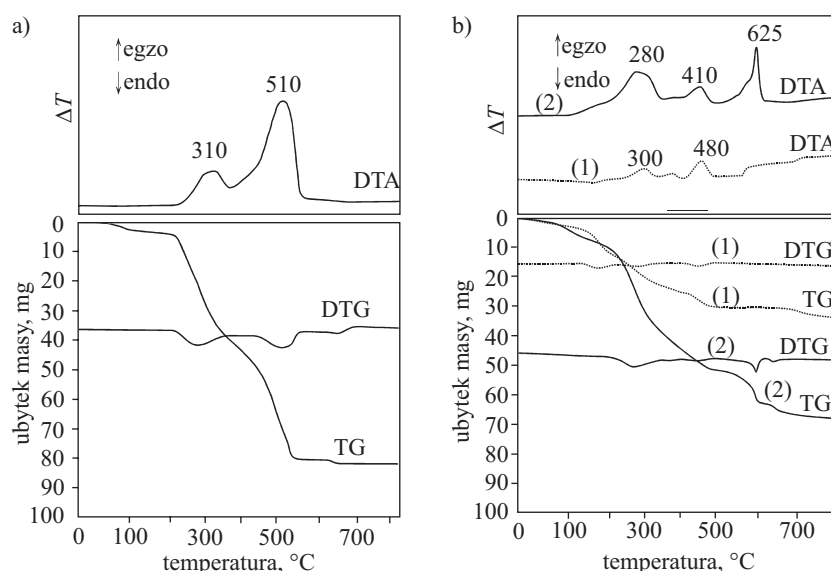
Rys. 1. Widma FT-IR: 1 — keratyny sierści bydlęcej, 2 — hydrolizatu kwasowego keratyny, 3 — hydrolizatu enzymatycznego keratyny

Fig. 1. FT-IR spectra of: 1 — cattle hair keratin, 2 — acidic keratin hydrolysate, 3 — enzymatic keratin hydrolysate



Rys. 2. Rozrzut wymiarów cząstek hydrolizatów keratyny sierści bydlęcej: a) hydrolizatu kwasowego, b) hydrolizatu enzymatycznego, wodna dyspersja $c = 0,1 \text{ g/dm}^3$

Fig. 2. The particle size distribution of the hydrolysate of cattle hair keratin: a) acidic, b) enzymatic, aqueous dispersion $c = 0,1 \text{ g/dm}^3$



Rys. 3. Krzywe DTA, TG, DTG: a) keratyny sierści bydłowej, b) hydrolizaty keratyny: 1 – kwasowy, 2 – enzymatyczny
 Fig. 3. DTA, TG and DTG curves of: a) cattle hair keratin, b) hydrolysates of keratin: 1 – acidic, 2 – enzymatic

494 cm^{-1} . Po hydrolizie enzymatycznej w widmie powstaje intensywne, o szerokim spektrum pochłaniania, pasmo w zakresie liczby falowej 679–439 cm^{-1} .

Uzyskane bionapełniacze cechowały się nanometrycznym rozmiarem cząstek. Pomiar wykonany techniką dynamicznego rozpraszania światła wykazały, że znacznie mniejsze wymiary mają cząstki hydrolizatu enzymatycznego niż kwasowego keratyny (rys. 2). W przypadku hydrolizatu kwasowego keratyny 75 % cząstek charakteryzuje się wymiarami w zakresie 185–331 nm. Cząstki hydrolizatu enzymatycznego keratyny były mniejsze, a największy udział procentowy (67 %) stanowiły cząstki o rozmiarach w zakresie 13–46 nm. Przyjmuje się, że rozmiary cząstek aktywnych napełniaczy mieszczą się w przedziale 10–1000 nm, można zatem stwierdzić, że nanometryczne hydrolizaty odpadowej keratyny mogą pełnić funkcję aktywnych napełniaczy w mieszance kauczukowej.

Tabela 1. Właściwości termiczne keratyny i jej hydrolizatów wyznaczone w atmosferze powietrza

T a b l e 1. Thermal properties of keratin and its hydrolysates determined in air atmosphere

	$T_5, ^\circ\text{C}$	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	dm/dt mm	$P_x, \%$	$T_s, ^\circ\text{C}$	$P_{800}, \%$
Keratyna	210	410	13	59	510	8,9
Hydrolizat kwasowy	160	—	3	68	480	66,0
Hydrolizat enzymatyczny	105	415	10	32	625	26,0

gdzie: T_5 – temperatura 5-proc. ubytku masy próbki, T_{50} – temperatura 50-proc. ubytku masy próbki, dm/dt – maksymalna szybkość rozkładu termicznego, P_x – pozostałość po rozkładzie termicznym próbki, T_s – maksymalna temperatura spalania pozostałości po rozkładzie termicznym, P_{800} – pozostałość próbki po ogrzaniu do temp. 800 $^\circ\text{C}$.

Otrzymane bionapełniacze w postaci hydrolizatów cechowały się zwiększoną stabilnością termiczną w stosunku do stabilności keratyny. Wieloetapowy rozkład hydrolizatów keratyny w podwyższonej temperaturze zachodzi w łagodniejszy sposób niż rozkład czystej keratyny (rys. 3). Rozpoczynający się w $T \sim 60$ $^\circ\text{C}$ powolny ubytek masy keratyny jest spowodowany wydzielaniem wody niezwiązanej chemicznie [2]. Niewielka wartość temperatury ubytku 5-proc. masy (T_5) wynika z higroskopijności badanych hydrolizatów. Hydrolizat kwasowy charakteryzuje się najmniejszą szybkością rozkładu termicznego (dm/dt) oraz największym udziałem pozostałości po tym procesie ($P_x, \%$), a także pozostałości po ogrzaniu próbki do 800 $^\circ\text{C}$ (P_{800}) (rys. 3, tabela 1).

Kompozyty keratynowo-kauczukowe

Dodatek hydrolizatu kwasowego keratyny do mieszanki kauczuku NBR wyraźnie wpłynął na wzrost wartości przyrostu momentu obrotowego (ΔL) (tabela 2), po dodaniu natomiast do NBR enzymatycznego hydrolizatu keratyny nastąpił spadek wartości ΔL . Niezwykle korzystny ze względów ekonomicznych jest fakt, iż dodatek hydrolizatów keratyny do mieszanek badanego kauczuku spowodował skrócenie czasu ich podwulkanizacji (τ_{02}) i wulkanizacji (τ_{90}). Zmodyfikowana keratyna korzystnie wpływa na procesy sieciowania makrocząstek kauczuku NBR, o czym świadczy wzrost gęstości usieciowania (por. tabela 2). Dodatek w ilości 5 lub 10 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku hydrolizatu kwasowego keratyny wpływa na poprawę właściwości mechanicznych usieciowanego NBR, dodatek zaś hydrolizatu enzymatycznego wpływa na ich pogorszenie. Warto podkreślić, że obecność zmodyfikowanej keratyny zdecydowanie poprawiła odporność wulkanizatów NBR na przyspieszone starzenie termooksydacyjne, o czym świadczą

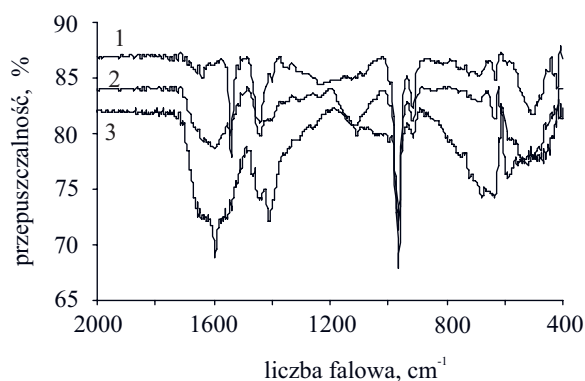
Tabela 2. Właściwości reologiczne, gęstość usieciowania, właściwości mechaniczne, starzenie termooksydacyjne i twardość wulkanizatów kauczuku NBR

Tabele 2. Rheological properties, cross-linking density, mechanical properties, thermo-oxidation ageing and hardness of NBR rubber vulcanizates

	NBR0	NBR5K	NBR10K	NBR30K	NBR5E	NBR10E	NBR30E
Hydrolizat kwasowy keratyny	—	5	10	30	—	—	—
Hydrolizat enzymatyczny keratyny	—	—	—	—	5	10	30
L_{min} (dNm) — minimalny moment obrotowy	11	10	11	11	6	10	9
ΔL (dNm) — przyrost momentu obrotowego	54	82	77	61	22	46	47
τ_{02} (min) — czas podwulkanizacji	5	5	4	3	3	2	2
τ_{90} (min) — czas wulkanizacji	27	23	25	20	23	25	23
v_T (10^4 mol/dm ³) — gęstość usieciowania (pęcznienie w toluenie)	1,028	1,099	1,124	1,133	1,055	1,071	1,128
TS_b (MPa) — wytrzymałość na rozciąganie	1,96	2,14	2,09	1,66	1,81	1,81	1,31
E_b (%) — wydłużenie przy zerwaniu	223	231	246	196	216	230	197
S (MPa · %/MPa · %) — starzenie termooksydacyjne	0,58	1,07	1,40	0,92	0,95	1,17	1,23
D (°Sh) — twardość Shore'a	50,7	51,8	52,0	56,0	48,8	50,9	54,5

większe wartości współczynnika starzenia (S) wulkanizatów zawierających hydrolizaty keratyny niż nienapełnionego kauczuku NBR. Prawdopodobnie liczne połączenia siarkowe obecnych w hydrolizatach aminokwasów, takich jak: cysteina i metionina, podczas procesów starzenia mogą przekształcać się w ugrupowania o charakterze antyutleniającym, np. w ugrupowania tiolowe, rodniki bądź reszty kwasu sulfonowego [10]. Zwiększenie udziału stosowanych hydrolizatów do 30 cz. mas. wpłynęło na zwiększenie twardości (D) uzyskanych wulkanizatów (por. tabela 2). W badaniach wulkametrycznych stwierdzono zmniejszenie wartości minimalnego momentu obrotowego (L_{min}) takich kompozytów świadczące o ich mniejszej lepkości a zarazem większej twardości. Potwierdziły to także oznaczone wartości gęstości usieciowania badanego elastomeru (v_T).

Na podstawie analizy FT-IR (rys. 4) stwierdzono, że zmiany obejmujące pasma przy liczbach falowych 550,



Rys. 4. Widma FT-IR wulkanizatów: nienapełnionego kauczuku NBR (1) i wulkanizatów NBR z dodatkiem 30 cz. mas. hydrolizatu kwasowego (2) lub enzymatycznego (3) keratyny
Fig. 4. FT-IR spectra of the vulcanizate of non-filled NBR rubber (1) and NBR vulcanizates with added 30 wt. parts of acidic (2) or enzymatic (3) keratin hydrolysate

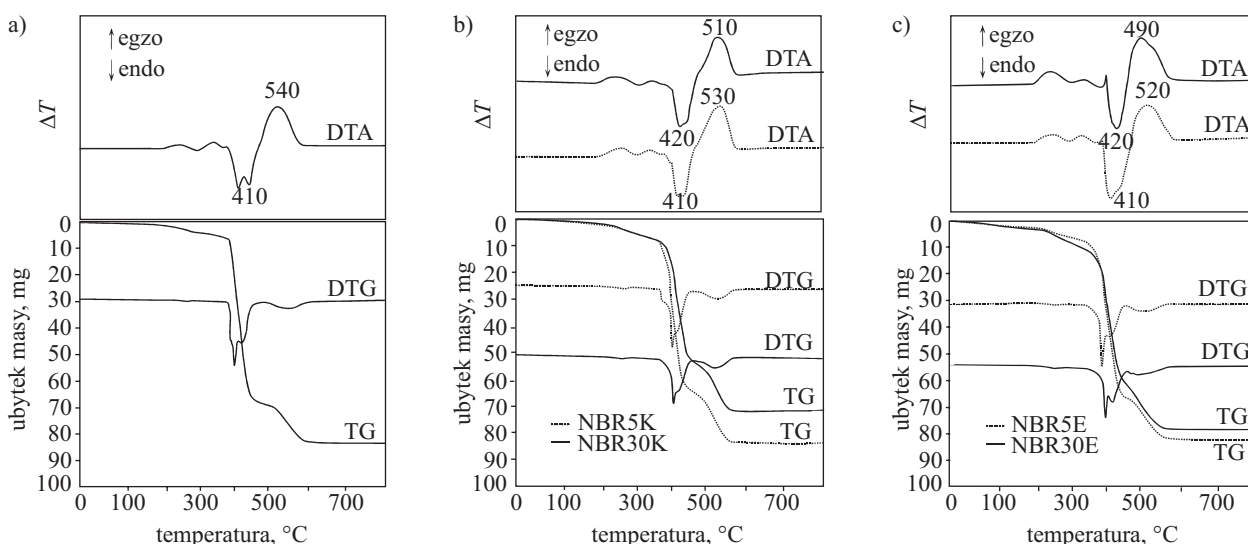
950 i 2237 cm⁻¹ świadczą o utworzeniu wspólnej sieci makrocząsteczki, z udziałem wprowadzonego do elastomeru NBR hydrolizatu białkowego. Niezależnie od rodzaju hydrolizatu modyfikacji odpadowej keratyny, jej dodatek spowodował niewielkie zmniejszenie stabilności termicznej materiałów elastomerowych, określonej wskaźnikiem T_5 (tabela 3, rys. 5). Jak już wspomniano, uzyskane hydrolizaty keratyny mają właściwości higroskopijne i niewielki 5-proc. ubytek masy wulkanizatu jest spowodowany odparowaniem wody fizycznie związanej w napełniaczu. Stabilność termiczna wulkanizatów NBR, określona wartością T_{50} po dodaniu nanonapełniacza zmienia się w bardzo niewielkim stopniu.

Tabela 3. Właściwości termiczne wulkanizatów kauczuku NBR wyznaczone w atmosferze powietrza

Tabele 3. Thermal properties of NBR rubber vulcanizates determined in air atmosphere

Symbol próbki	T_5 , °C	T_{50} , °C	dm/dt mm	P_{wr} , %	T_S , °C	P_{800} , %
NBR0	290	410	46	27	520	7
NBR5K	260	410	45	30	530	7
NBR10K	270	410	45	33	520	11
NBR30K	250	420	36	40	510	18
NBR5E	270	410	48	26	520	8
NBR10E	270	410	46	28	530	9
NBR30E	250	410	39	31	490	12

Ważnym parametrem świadczącym zarówno o stabilności termicznej materiału, jak i palności, jest szybkość rozkładu termicznego dm/dt . Zmniejszenie szybkości destrukcji kompozytów polimerowych wiąże się z ograniczeniem ich palności. Powstawanie mniejszych ilości lotnych, w tym także palnych, produktów pirolizy, przedostających się do płomienia, wpływa na szybkość wolnorodnikowych reakcji zachodzących w strefie spalania.



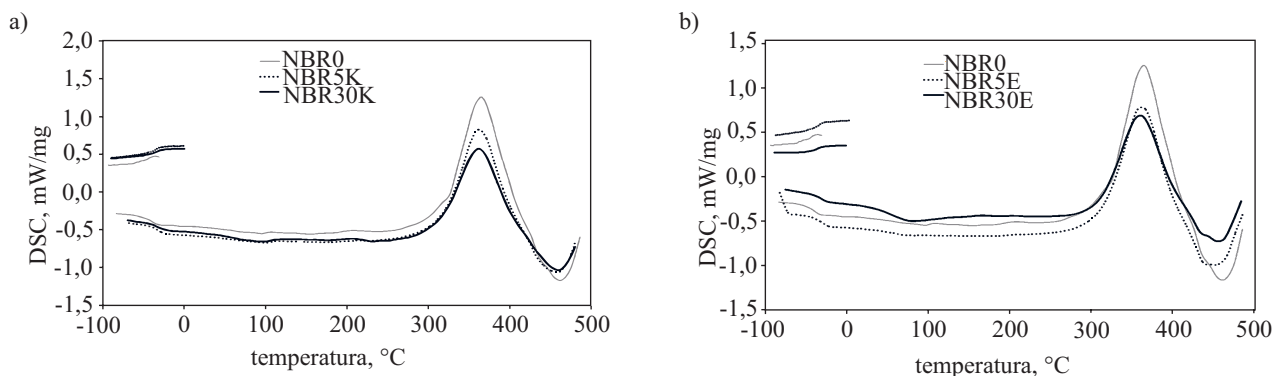
Rys. 5. Krzywe DTA, TG, DTG wulkanizatów: a) nienapełnionego NBR oraz wulkanizatów zawierających: b) 5 i 30 cz. mas. hydrolizatu kwasowego keratyny, c) 5 i 30 cz. mas. hydrolizatu enzymatycznego keratyny

Fig. 5. DTA, TG and DTG curves of the vulcanizate of: a) non-filled NBR rubber and NBR vulcanizates containing: b) 5 and 30 wt. parts of acidic hydrolysate of keratin, c) 5 and 30 wt. parts of enzymatic hydrolysate of keratin

Oddziaływanie białka na szybkość rozkładu termicznego wytworzonych kompozytów zależy od zastosowanej jego ilości. Najmniejsze wartości dm/dt wykazują próbki o największym stopniu napełnienia (30 cz. mas.) (tabela 3). Palność materiałów polimerowych w istotnym stopniu zależy również od pozostałości po ich rozkładzie (P_w). Większa jej ilość ogranicza przedostawanie się produktów destrukcji do płomienia. Obecność hydrolizatów keratyny powoduje znaczny wzrost wartości P_w napełnionych wulkanizatów oraz pozostałości po ich ogrzaniu do 800 °C (P_{800}) (por. tabela 3).

Zmniejszenie wartości dm/dt , a także wzrost wartości wskaźników P_w i P_{800} dowodzi pozytywnego wpływu bionapełniaczy na ograniczenie palności uzyskanych materiałów elastomerowych. Większa pozostałość P_w utrudnia podczas procesu spalania transport masy i energii pomiędzy fazą stałą i gazową. Analiza termiczna

wykonana metodą DSC w atmosferze gazu obojętnego (rys. 6) wykazała, że pod wpływem hydrolizatów keratyny następuje podwyższenie temperatury zeszczenia (T_g) kauczuku NBR, niezależnie od zawartości i sposobu modyfikacji zastosowanych bionapełniaczy (tabela 4). Świadczy to o zmniejszeniu ruchliwości segmentalnej łańcuchów polimerowych w obecności hydrolizatów keratyny wskutek oddziaływań pomiędzy hydrolizatem a elastomerem. Duża egzotermiczna przemiana zarejestrowana w $T > 280$ °C na krzywych DSC badanych wulkanizatów jest związana z sieciowaniem termicznym kauczuku (rys. 6). Maksymalna temperatura procesów sieciowania termicznego elastomeru (T_{tc}) zmniejsza się nieznacznie po dodaniu hydrolizatów keratyny. Obecność biododatku zmniejszyła także wydajność tego procesu, wyrażoną zmianą entalpii (ΔH_{tc}). Temperatura destrukcji (T_d), zmniejsza się wyraźniej w przypadku napełnienia



Rys. 6. Krzywe DSC wulkanizatów NBR zawierających: a) 5 lub 30 cz. mas. hydrolizatu kwasowego keratyny, b) 5 lub 30 cz. mas. hydrolizatu enzymatycznego keratyny

Fig. 6. DSC curves of NBR vulcanizates containing: a) 5 or 30 wt. parts of acidic hydrolysate of keratin, b) 5 or 30 wt. parts of enzymatic hydrolysate of keratin

kauczuku NBR hydrolizatem enzymatycznym keratyny niż w przypadku napełnienia hydrolizatem kwasowym.

T a b e l a 4. Analiza termiczna DSC wulkanizatów NBR, w atmosferze gazu obojętnego

T a b l e 4. DSC thermal analysis of NBR vulcanizates in an inert gas atmosphere

Symbol próbki	T_{g1} (chłodzenie), °C	T_{g2} (ogrzewanie), °C	T_{tc} °C	ΔH_{tc} J/g	T_d °C
NBR0	-46	-38	364	-627	463
NBR5K	-36	-32	363	-536	458
NBR30K	-34	-31	362	-456	460
NBR5E	-35	-31	363	-527	442
NBR30E	-37	-32	361	-428	458

^{a)} T_g – temperatura zeszklenia zarejestrowana podczas procesu chłodzenia i ogrzewania (°C), T_{tc} – maksymalna temperatura sieciowania termicznego kauczuku (°C), ΔH_{tc} – zmiana entalpii procesu sieciowania termicznego kauczuku (J/g), T_d – temperatura destrukcji (°C).

Analiza wyników przedstawionych w tabeli 5 prowadzi do wniosku, że dodatek do elastomeru NBR hydrolizatu kwasowego, w istotnym stopniu ogranicza palność wulkanizatów NBR, o czym świadczy zarówno dłuższy czas spalania w powietrzu, jak i większa wartość wskaźnika tlenowego (OI). Materiały białkowo-elastomerowe zawierające 10 lub 30 cz. mas. hydrolizatu enzymatycznego keratyny to materiały samowygazujące się (tabela

T a b e l a 5. Palność wulkanizatów NBR

T a b l e 5. Flammability of NBR vulcanizates





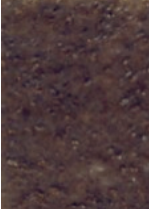


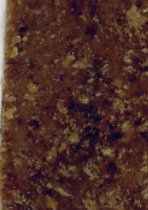
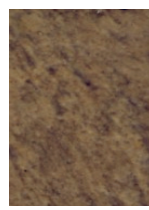
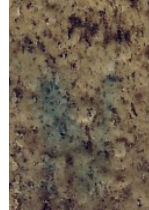
	Symbol próbki				
	NBR0	NBR10K	NBR30K	NBR10E	NBR30E
Czas palenia, s	289	387	338	x	x
OI – indeks tlenowy	0,216	0,235	0,216	0,187	0,197
T_Z – temperatura zapłonu, °C	340	344	346	344	346

x – Próbkę uległy samowygazowaniu.

5). Po usunięciu palnika gazowego próbki spalały się słabym płomieniem, a po upływie ok. 60 s ulegały wygaszeniu, przy czym spalaniu ulegało nie więcej niż 10 % długości próbki. Ograniczona palność wytworzonych materiałów elastomerowych jest efektem mniejszej szybkości procesów rozkładu termicznego badanych wulkanizatów oraz większej pozostałości po tym procesie. Wyniki badań metodą wskaźnika tlenowego nie potwierdzają ograniczenia palności elastomerów po dodaniu zmodyfikowanej keratyny. Z przeglądu literatury wynika, że wydłużeniu czasu spalania materiałów polimerowych nie zawsze towarzyszy wzrost wartości OI. Mechanizmy skomplikowanych procesów fizycznych i reakcji chemicznych zachodzących podczas spalania polimerów i materiałów polimerowych w atmosferze powietrza są bowiem inne niż w warunkach pomiarów metodą wskaźnika tlenowego, gdzie część ciepła wydzielającego

T a b e l a 6. Wybrane właściwości wulkanizatów NBR po 30 dniach inkubacji w glebie

T a b l e 6. The selected properties of NBR vulcanizates after 30 days of incubation in a soil

Właściwość	Symbol próbki				
	NBR0	NBR10K	NBR10E	NBR30K	NBR30E
Q_w – pęcznienie równowagowe w wodzie, mg/mg	0,016	0,136	0,229	0,332	0,701
ΔTS_b (%) – zmiana wytrzymałości na rozciąganie po biorozkładzie $\Delta TS_b = (TS_b po - TS_b przed) / TS_b przed$	4,1	11,0	14,9	10,0	19,1
Testy glebowe					
Przed					
Po					

się podczas spalania jest systematycznie odprowadzana na zewnątrz przez odpowiednio dobraną pod względem składu przepływającą mieszaninę tlenu i azotu. Niezależnie od zastosowanego rodzaju napełniacza i jego udziału masowego temperatura zapłonu (T_z) napełnionego wulkanizatu kauczuku NBR rośnie, co jest zjawiskiem świadczącym o ograniczeniu palności uzyskanych materiałów.

W celu oceny podatności na biorozkład uzyskanych materiałów, przeprowadzono pomiary pęcznienia równowagowego w wodzie (Q_w) oraz testy glebowe (tabela 6). Wykonano również pomiary wytrzymałości na rozciąganie (ΔTS_b) wulkanizatów po 30 dniach inkubacji w glebie uniwersalnej. Dodatek hydrolizatu keratyny do kauczuku NBR powoduje wzrost chłonności wody wraz ze wzrostem ilości bionapełniacza. Właściwości higroskopijne hydrolizatu keratyny wpływają na transport enzymów w uzyskanych materiałach, zwiększając ich podatność na biorozkład. Ze zmian wartości wytrzymałości na rozciąganie (ΔTS_b) wulkanizatów przed i po inkubacji w glebie wynika, że wulkanizaty elastomerowe z udziałem hydrolizatów keratyny wykazują większy spadek wytrzymałości po degradacji niż wulkanizaty nienapełnione. Zmiany TS_b są spowodowane działaniem mikroorganizmów i zmniejszeniem gęstości sieci przestrzennej wulkanizatów. Na zdjęciach wulkanizatów NBR wykonanych przed i po inkubacji (tabela 6) widać wyraźne zmiany makroskopowe powierzchni wulkanizatów zawierających hydrolizaty keratyny, w przypadku natomiast wulkanizatu bez udziału napełniacza, powierzchnia przed i po inkubacji jest prawie niezmienną. Wraz ze wzrostem zawartości hydrolizatów keratyny w wulkanizatach zmiany na ich powierzchni są coraz większe, widać wyraźne przebarwienia oraz pęcherze, zwiększyła się również objętość próbek, co świadczy o zmniejszeniu ich spójności na skutek inkubacji w glebie (por. tabela 6).

WNIOSKI

Uzyskane hydrolizaty, kwasowy i enzymatyczny, keratyny sierści bydłowej cechują się nanometrycznym rozmiarem cząstek i stanowią aktywne napełniacze kauczuku NBR. Wulkanizaty NBR zawierające hydrolizaty keratyny wykazują większą gęstość usieciowania, lepszą odporność na starzenie termooksydacyjne oraz stabilność termiczną niż wulkanizat kauczuku NBR bez napełniacza. Mniejsza szybkość rozkładu termicznego napełnionych wulkanizatów i większa pozostałość po rozkładzie wpłynęły na ograniczenie palności próbek i podwyższenie temperatury zapłonu. Obecność hydrolizatów keratyny w wulkanizatach NBR wydłuża czas spalania próbek oraz pozwala uzyskać samowygaszające się materiały polimerowe. Dodatek hydrolizatu keratyny zwiększa też temperaturę zeszklenia (T_g) usieciowanych kauczków, co wskazuje na występowanie wzajemnych oddziaływań kauczuk-napełniacz, powodujących ograniczenie

ruchliwości segmentalnej łańcuchów elastomerowych. Proporcjonalnie do ilości wprowadzonego napełniacza zwiększa się chłonność wody wulkanizatów, a w rezultacie ich podatność na biorozkład, o czym świadczą zmiany powierzchniowe po 30-dniowej inkubacji próbek w glebie uniwersalnej oraz pogarszające się ich właściwości mechaniczne. Zastosowanie hydrolizatów keratyny w charakterze napełniacza kauczuku NBR daje możliwość zagospodarowania odpadów przemysłu garbarskiego, co pozwala na zmniejszenie obciążenia środowiska naturalnego.

Badania realizowano w ramach dofinansowania na naukę na lata 2009–2012. Numer projektu NN 508 398637.

LITERATURA

1. Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: „Palność Polimerów i Materiałów Polimerowych”, WNT, Warszawa 2007.
2. Prochoń M., Janowska G., Przepiórkowska A., Kucharska-Jastrzabek A.: *J. Therm. Anal. Calorim.* DOI 10.1007/s10973-011-2028-1, Published online 18 November 2011.
3. Ferreira M. J., Freitas F.: *J. Compos. Mater.* 2010, **44**(24), 2801.
4. Levchik S. V., Levchik G. F., Balabanovich A. I., Camino G., Costa L.: *Polym. Degrad. Stab.* 1996, **54**, 167.
5. Kacperski M.: *Polimery* 2002, **47**, 801.
6. Kacperski M.: *Polimery* 2003, **48**, 85.
7. Prochoń M., Przepiórkowska A., Zaborski M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **106**(6), 3674.
8. Prochoń M., Przepiórkowska A., Zaborski M.: *Kautsch. Gummi Kunst.* 2006, **10**, 520.
9. *Pat. Eur. GB 795 582* (1958).
10. Abad L. V., Relve L. S., Aranilla C. T., Aliganga A. K., San Diego C. M., dela Rosa A. M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **76**, 275.
11. Madruga E. L., Fernández-García M., Cerrada M. L.: *Polymer* 2005, **46**, 2233.
12. *Pat. PL 382 291* (2011).
13. Barone J. R., Schmidt W. F., Liebner F. E.: *Compos. Sci. Technol.* 2005, **65**, 683.
14. Bullions T. A., Hoffman D., Gillespie R. A., O'Brien J. P., Loos A. C.: *Compos. Sci. Technol.* 2006, **66**, 102.
15. Katoh K., Shibayama M., Tanabe T., Yamauchi K.: *Biomaterials* 2004, **25**, 2265.
16. Przepiórkowska A., Chrońska K., Prochon M.: *Rubber Chem. Technol.* 2008, **81**, 723.
17. Tsukada M., Shiozaki H., Freddi G., Crighton J. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **64**, 343.
18. Martinez-Hernandez A. L., Velasco-Santos C., de Icaza M., Castano V. M.: *Composites, Part B* 2007, **38**, 405.
19. Trznadel M.: *Polimery* 1995, **40**, 485.
20. Martinez-Hernandez A. L., Velasco-Santos C., de Icaza M., Castano V. M.: *Polymer* 2005, **46**, 2233.
21. *Pat. PRL 129 411* (1987).

Otrzymano 27 VII 2012 r.