

Wpływ sposobu przygotowania włókien keratynowych z piór drobiowych na właściwości kompozytów z recyklatów polietylenu dużej gęstości

Krystyna Wrześniewska-Tosik¹⁾, Stanisław Zajchowski²⁾, Joanna Ryszkowska^{3),*},
Jolanta Tomaszewska²⁾, Jacek Mirowski²⁾, Kinga Szola²⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.109

Streszczenie: Badano kompozyty na osnowie recyklatu polietylenu dużej gęstości (PE-HD) z napełniaczem naturalnym w postaci włókien keratynowych, uzyskanych z odpadowych piór drobiowych. Wytworzono kompozyty o zawartości 15, 30 i 50 % mas. tych włókien z piór oczyszczanych trzema metodami. Otrzymane materiały charakteryzowały się niewielką, zależną od sposobu przygotowania napełniacza, chłonnością wody w porównaniu z chłonnością wody materiałów zawierających inne napełniacze naturalne. Kompozyty zakwalifikowano do kategorii palności HB40. Jako materiały średniopalne mogą więc być wykorzystane do produkcji elementów konstrukcyjnych powszechnego użytku o zwiększonej odporności na działanie ognia. Stwierdzono, że zastosowanie różnych metod oczyszczania piór drobiowych w procesie uzyskiwania włókien keratynowych nie ma istotnego wpływu na gęstość i wytrzymałość mechaniczną kompozytów z recyklatu PE-HD z udziałem tego napełniacza.

Słowa kluczowe: recyklat polietylenu dużej gęstości, włókna keratynowe, pióra drobiowe, kompozyty.

Influence of preparation method of keratin fibers from poultry feathers on the properties of composites from recycled high density polyethylene

Abstract: Composites based on high density polyethylene (PE-HD) matrix with a natural filler in the form of keratin fibers obtained from poultry feather waste were used in the study. Composites containing 15, 30 and 50 % keratin fibers were produced. The fibers were purified using three methods. The water absorption of the obtained materials is dependent on the filler preparation method and is relatively low in comparison with composites containing other natural fillers. Since all of the composites are classified in HB40 flammability category, they belong to semi-flammable materials and therefore they can be used as construction elements of common use with increased resistance to fire. The use of different methods of the purification of poultry feathers in manufacturing process of keratin fibres has not significant influence on the linear shrinkage, density and mechanical strength of the composites containing them.

Keywords: high density polyethylene recyclate, keratin fibers, poultry feathers, composites.

Kompozyty polimerowe z napełniaczami pochodzenia naturalnego, w szczególności w postaci włókien (*Natural Fiber Composites* – NFC), są nowoczesnymi materiałami konstrukcyjnymi wytwarzanymi na osnowie termoplastów. W wielu aplikacjach, m.in. w przemyśle samochodowym, materiały te zastępują kompozyty z włóknami nieorganicznymi [1]. Powodem dużego zainteresowania zastosowaniem NFC jest niższa cena napełniaczy

naturalnych, wynikająca m.in. z małej ilości energii potrzebnej do ich przygotowania, oraz niewielka emisja gazów cieplarnianych (w trakcie wzrostu rośliny dodatkowo zużywają gazy cieplarniane), pozwalająca na ograniczenie ekotoksyczności wyrobów wykonanych z takich materiałów, czyli zmniejszenie ich negatywnego wpływu na środowisko [2]. Nakłady inwestycyjne na przygotowanie produkcji NFC są nieduże [3]. Kompozyty z napełniaczami naturalnymi mogą być przetwarzane z wykorzystaniem klasycznych technologii stosowanych w przetwórstwie tworzyw polimerowych, mogą być również poddawane recyklingowi materiałowemu lub spalaniu z odzyskiem energii [1]. Niejednokrotnie wyroby NFC są lżejsze niż wyroby z udziałem włókna szklanego, co w przypadku materiałów stosowanych w motoryzacji pozwala na ograniczenie ilości paliw zużytych do zasilania pojazdów [2].

¹⁾ Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych, ul. M. Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź.

²⁾ Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Księży Augustyna Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz.

³⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa.

* Autor do korespondencji; e-mail: jrysz@meil.pw.edu.pl

Obecnie najpopularniejsze, wykorzystywane do produkcji NFC napełniacze z materiałów odnawialnych [1] to naturalne włókna roślinne: włókna lnu, bawełny, sizału, konopi, juty, a także trzciny cukrowej i drewna [4–9]. W ostatnich latach zainteresowaniem cieszą się także kompozyty napełniane włóknami pochodzenia zwierzęcego [3, 10–23]. Spośród napełniaczy naturalnych, w większości zawierających proteiny, można wyróżnić jedwab [11, 12], sierść świni [13], pióra kurze [14–22] oraz wełnę [23]. Napełniacze naturalne zarówno roślinne, jak i zwierzęce powstają jako odpady podczas produkcji żywności. Ich zagospodarowanie staje się problemem w krajach wytwarzających duże jej ilości. Takimi trudnymi do zagospodarowania odpadami są pióra kurze, których utylizacja tradycyjnymi metodami jest kosztowna. Pióra często są palone, zakopywane lub wykorzystywane jako karma dla zwierząt. Wymienione działania są zabronione, ponieważ generują powstawanie gazów cieplarnianych i są niebezpieczne dla środowiska naturalnego [24–26]. Szacuje się, że co roku tylko w USA powstaje ok. 1,5 mln ton takich odpadów. Dlatego też opracowuje się możliwości ich zagospodarowania jako napełniaczy kompozytów polimerowych [14–22] lub innych materiałów pochodzenia nieorganicznego, np. cementu [25]. Z udziałem piór drobiowych wytworzono m.in. termoplastyczne biodegradowalne tworzywo — *feather-g-poly(methyl acrylate)* — do produkcji materiałów opakowaniowych [27, 28]. Pióra kurze są interesujące jako napełniacze kompozytów polimerowych ze względu na swoją hydrofobowość, giętkość i duży stosunek długości włókna do średnicy [29].

Pióra drobiowe to nie tylko materiał tani oraz dostępny w ogromnych ilościach, ale także wykazujący wiele wyjątkowych cech, w tym np. małą gęstość pozorną ($0,89 \text{ g/cm}^3$). W porównaniu z tradycyjnymi napełniaczami celulozowymi czy napełniaczami nieorganicznymi są one doskonałym izolatorem zarówno termicznym (wykazują małą przewodność ciepła), jak i akustycznym. Włókno keratynowe charakteryzuje się wytrzymałością zbliżoną do wytrzymałości nylonu, a jednocześnie znacznie mniejszą średnicą niż np. włókno drzewne. Właściwości te wynikają z porowatej struktury włókien piór ptasich wypełnionych powietrzem [30–32]. Unikatowy kształt włókien (każde ma wiele rozgałęzień) sprawia, że sprawdzają się idealnie w przypadku wytwarzania kompozytów metodami zapewniającymi nieuporządkowane rozmieszczenie włókna.

W charakterze osnowy kompozytów z napełniaczami naturalnymi często stosuje się poliolefiny hydrofobowe [33, 34], hydrofobowość piór drobiowych może więc zapewnić dobrą adhezję między osnową i napełniaczem. Ze względu na dość wysokie ceny wyrobów z takich kompozytów, do ich wytwarzania wykorzystuje się poliolefiny pochodzące z recyklingu.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu sposobu przygotowania włókien keratynowych na właściwości mechaniczne i fizyczne oraz strukturę wytworzonych

z ich udziałem materiałów kompozytowych na osnowie recyklatu polietylenu dużej gęstości (PE-HD).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Recyklat polietylenu dużej gęstości PE-HD, Tipelin BA 550-13 (Tiszai Vegyi Kombinát Nyrt): gęstość $0,946 \text{ g/cm}^3$, moduł sprężystości przy rozciąganiu 915 MPa, wytrzymałość na rozciąganie 23,1 MPa, wydłużenie względne przy zerwaniu 354 %, nie pęka w próbie udarności.

— Kompatybilizator poprawiający adhezję między włóknami keratynowymi a osnową PE-HD — kopolimer etylenu szczepiony bezwodnikiem kwasu maleinowego o nazwie handlowej Exxelor™ VA 1801 (EXXONMobil Chemical).

— Pióra pochodzące z ubojni drobiu Wróblew, powiat Wyrębski, 8–10 tygodniowych kurcząt typu brojler. Pióra przed zastosowaniem oczyszczano trzema różnymi metodami, a następnie rozdrabniano.

Przygotowanie napełniaczy z piór drobiowych

Metody oczyszczania piór

Po usunięciu zanieczyszczeń i segregacji na sitach, pióra prano 3-krotnie w kąpeli z wody i detergentu o temp. ok. $40 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 1 h, następnie odwirowywano w ciągu 10 min. Tak przygotowane pióra oczyszczano w różnych kąpielach, metodami A, B lub C a po upływie 24 h odwirowywano.

Metoda A: płukanie w 3-proc. roztworze wodnym detergentu Ludwik® (GRUPA INCO S.A.), a następnie w preparacie antyseptycznym Line-Antybakteria 70 do dezynfekcji bakterio- i grzybobójczej (skład: 63 % etanol, 30 % woda, 6 % propan-2-ol, 0,7 % propan-1-ol; Linegal Chemicals Sp. z o.o.).

Metoda B: płukanie w 3-proc. roztworze wodnym detergentu PERSIL (Henkel Polska Sp. z o.o.), a następnie w preparacie Line-EtOH Acetonówka (skład: 96 % etanol, 3 % aceton, 1 % 1,2-propanodiol; Linegal Chemicals Sp. z o.o.).

Metoda C: płukanie w 3-proc. roztworze wodnym detergentu Ludwik® (GRUPA INCO S.A.), a następnie w 15-proc. roztworze H_2O_2 .

Rozdrabnianie piór

Oczyszczone, wilgotne pióra poddano kilkietapowemu procesowi rozdrobnienia obejmującemu:

- cięcie mokrych piór na gilotynie przez ok. 1,5 h;
- mielenie za pomocą młyna tarczowego Sprout-Waldorom (szczelina 0,3 mm) przez ok. 4,5 h;
- mielenie przy użyciu młyna tarczowego Sprout-Waldorom (szczelina 0,1 mm) w ciągu ok. 8 h.

Rozdrobnione pióra odwirowano i suszono w 30-sitowej suszarni lakierniczej przez 3 h w temp. 80 °C, po czym rozdrabniano je przez 10 min w dezintegratorze (KMW, 1953 KARLSTAD SCHWEDEN). Uzyskano włókna keratynowe o długości 1–2 mm.

Sporządzanie kompozytów

W celu wytworzenia kompozytów składniki walcowano [35]. Na obracające się z szybkością obrotową, odpowiednio, 18 i 27 min⁻¹ (tzn. frykcji 1:1,5) walce o temp. 160 °C i ze szczeliną o szerokości 2 mm, porcjami nanoszono mieszaninę recyklatu PE-HD i kompatybilizatora (w ilości 10 % masy PE-HD). Po zwiększeniu szerokości szczeliny między walcami do 3 mm, do uplastycznionej mieszaniny wprowadzano odpowiednią ilość przygotowanych uprzednio piór drobiowych. Walcowanie prowadzono przez 10–15 min, przy czym szerokość szczeliny zwiększano do 5 mm. Otrzymany płat tworzywa rozdrabniano; uzyskano cząstki o wymiarach 3–5 mm.

Przygotowanie próbek do badań

Do formowania próbek w postaci wiosełek typu 1A, zgodnie z PN-EN ISO 527-2, zastosowano metodę wtryskiwania za pomocą wtryskarki Wh-80Ap (Metalchem, Poznań). Zmielone tworzywo kompozytowe przed wtryskiwaniem suszono, co najmniej przez 3 h w temp. 105 °C, w celu uzyskania wilgotności poniżej 1 %. Próbkę kształtowano w dwugniazdowej formie chłodzonej wodą o temp. ok. 18 °C. Temperatura w poszczególnych strefach wtryskarki wynosiła: strefa zasilania 150 °C, strefa uplastyczniania 175–180 °C, strefa dozowania 180 °C.

Zastosowano parametry wtryskiwania: wtrysk 3,5 s; docisk 5,5 s; chłodzenie w formie 40 s; obroty ślimaka 110 obr/min. Wytworzone wypraski oznaczono z uwzględnieniem zawartości oraz metody wstępnego przygotowania napelnacza (tabela 1).

T a b e l a 1. Oznaczenie i skład próbek kompozytów na osnowie recyklatu PE-HD

T a b l e 1. The composition and designation of PE-HD based composite samples

Oznaczenie próbek	Zawartość napelnacza % mas.	Metoda przygotowania włókna keratynowego
PE-HD+15%WN/A	15	A
PE-HD+30%WN/A	30	
PE-HD+50%WN/A	50	
PE-HD+15%WN/B	15	B
PE-HD+30%WN/B	30	
PE-HD+50%WN/B	50	
PE-HD+15%WN/C	15	C
PE-HD+30%WN/C	30	

Metodyka badań

– Oznaczenie zawartości tłuszczu w piórach drobiowych.

Tłuszcz z piór usuwano w wyniku ekstrakcji alkoholem etylowym. Pióra w ilości 10 g mielono na sucho w młynku Körnera, ekstrahowano alkoholem etylowym w aparacie Soxleta przez 3 h, następnie suszono w temperaturze otoczenia. Wyekstrahowane tłuszcze suszono w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza w ciągu 1 h, a następnie w suszarce z promiennikami podczerwieni, w temp. 105 °C do stałej masy (4 h).

– Przebieg degradacji oceniano na podstawie analizy termogravimetrycznej (TGA) przeprowadzonej w atmosferze azotu z zastosowaniem termogravimetru TGA Q500 firmy TA Instruments (USA), z szybkością ogrzewania 10 °C/min, w zakresie temperatury od pokojowej do 800 °C. Ocenie poddano próbki piór o masie ok. 10 mg.

– Przemiany zachodzące podczas ogrzewania próbek napelnaczy rejestrowano w atmosferze azotu przy użyciu kalorymetru DSC Q1000 firmy TA Instruments (USA). Próbkę o masie ok. 10 mg wstępnie chłodzono do -90 °C z szybkością 5 °C/min, a następnie ogrzewano z szybkością 10 °C/min do temperatury 200 °C.

– Na podstawie obrazów uzyskanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (Hitachi TM3000) przeprowadzono pomiary grubości włókien napelnaczy, z wykorzystaniem oprogramowania analizy SIS Docu firmy Soft Imaging System. Przed obserwacją próbki napyłono złotem przy użyciu napyłarki Polaron SC7640, w ciągu 100 s z zastosowaniem natężenia prądu 6 mA. Obserwacje próbek przeprowadzono pod napięciem przyspieszającym 15 kV.

– Gęstość kompozytów określano za pomocą wagi hydrostatycznej, wg normy PN-EN ISO 1183-1.

– Pomiar skurczu liniowego (SL) wykonano zgodnie z metodą opisaną w literaturze [36].

– Udarność Charpy'ego bez karbu (a_n), 10 próbek każdego kompozytu, oceniano wg normy PN-EN ISO 179-1.

– Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu określano z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej INSTRON 5966, obsługiwanej przez program BlueHill 2. Pomiary 5 próbek każdego kompozytu wykonano wg normy PN-EN ISO 527-1, z zastosowaniem prędkości rozciągania 10 mm/min. Oznaczono wytrzymałość na rozciąganie (σ_m), wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_B) oraz moduł sprężystości przy rozciąganiu (E_t).

– Palność metodą palenia poziomego badano wg normy PN-EN 60695-11-10. Z 15 wiosełek każdego rodzaju kompozytu wycięto próbki w kształcie beleczki o wymiarach: 125 × 10 × 4 mm. Liniową szybkość palenia obliczono ze wzoru (1):

$$V = \frac{60L}{t} \quad (1)$$

gdzie: L – długość uszkodzonej termicznie próbki (mm),
 t – czas palenia próbki potrzebny na przejście czoła płomienia pomiędzy linią 25 mm i 75 mm (s).

Na podstawie obliczonej szybkości palenia kompozyty zakwalifikowano do odpowiedniej klasy palności [37].

– W celu oznaczania chłonności wody (A) wiorełka zważono, a następnie umieszczono w naczyniu z wodą destylowaną o temp. 21 °C. Po upływie, kolejno, 1, 2, 3, 7, 14 i 21 dni wiorełka wyjmowano, usuwano nadmiar wody z powierzchni próbki za pomocą bibuły i po upływie 1 min po wyjęciu ważono na wadze analitycznej. Wynik obliczano wg wzoru (2) [36]:

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \% \quad (2)$$

gdzie: m_1 – początkowa masa próbki (g), m_2 – masa próbki (g) zanurzonej w wodzie, po określonym czasie.

– Strukturę powierzchni kruchych przełomów wybranych kompozytów analizowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego typ AG-EVO® 40, produkcji firmy Carl Zeiss. Próbkę złamano w atmosferze ciekłego azotu. Powierzchnię próbek przed obserwacją napyłono ultracienką warstwą złota.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Charakterystyka napełniacza

Struktura

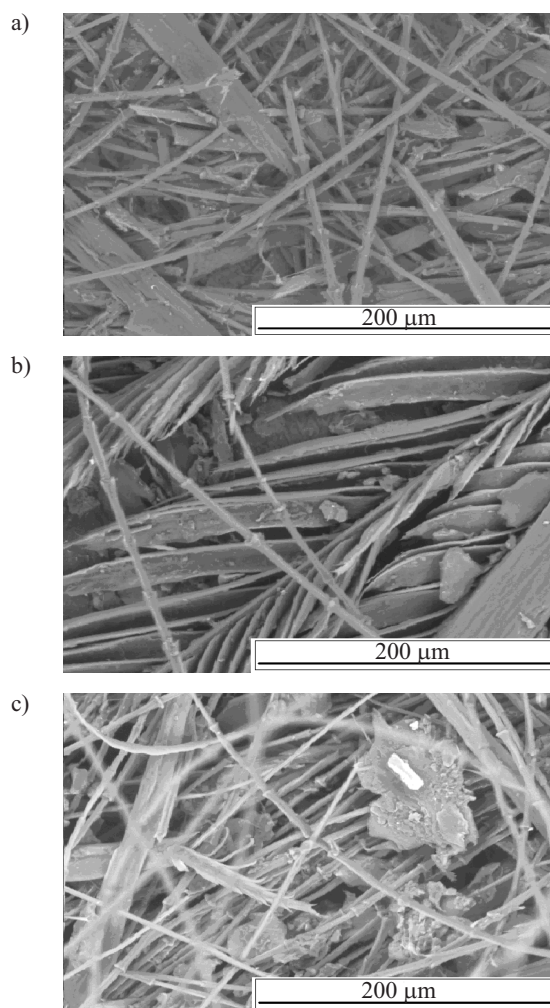
Do oceny stopnia rozdrobnienia włókien zastosowano skaningową mikroskopię elektronową (rys. 1). Pomiar grubości włókien wykazały, że większość włókien charakteryzuje grubość około 5,0 mm. Wygląd piór przygotowanych różnymi metodami jest podobny (rys. 1), choć włókna poddane procedurze oczyszczania metodą B wydają się mniej rozdrobnione.

Zawartość tłuszczu

Celem zastosowania różnych metod przygotowania piór było wytypowanie efektywnych środków przydatnych do ich mycia, dezynfekcji i oczyszczenia – operacji służących przygotowaniu piór do zastosowania jako napełniacz termoplastów. Pióra pokrywa cienka warstwa tłuszczu, tzw. natłuszcza, nadająca im charakter hydrofobowy. W wyniku obróbki wstępnej pióra częściowo tracą tę warstwę, a dobór sposobu oczyszczania pozwala na sterowanie ilością usuwanych substancji tłuszczowych. Po oczyszczeniu metodą A zawartość tłuszczu we włóknach wynosiła 15,8 %, metodą B – 15,2 % a metodą C – 17,0 %.

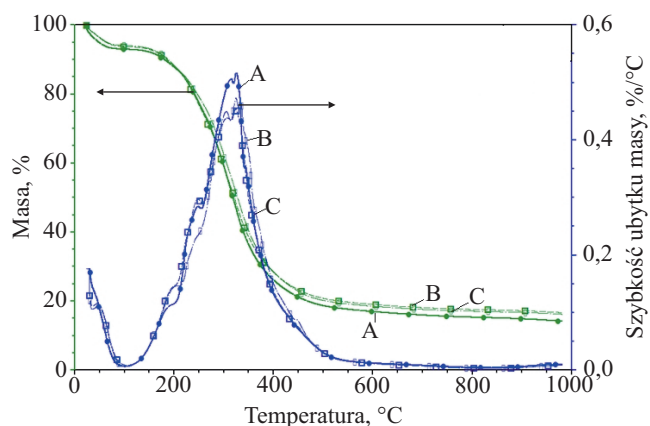
Zmiany struktury napełniaczy spowodowane oczyszczaniem różnymi metodami oceniano pośrednio na podstawie analizy TGA (rys. 2) i DSC (rys. 3). Dane uzyskane z termogramów TGA i DSC piór po obróbce różnymi metodami zestawiono w tabeli 2.

Stwierdzono, że sposób obróbki piór wpływa na przebieg degradacji termicznej włókien keratynowych. Tempe-



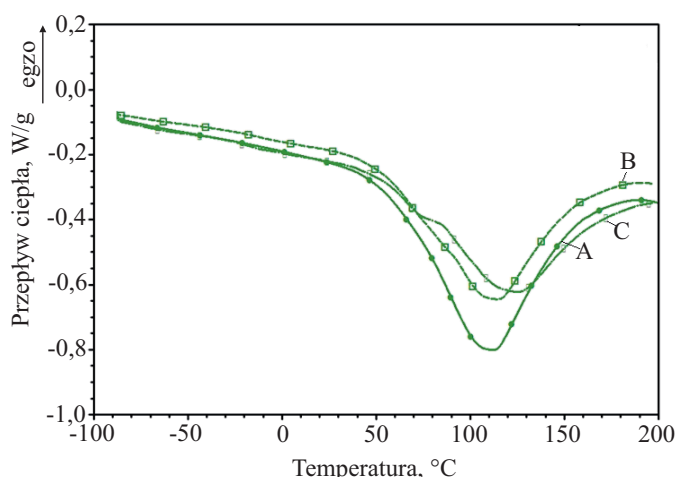
Rys. 1. Zdjęcia SEM piór przygotowanych: a) metodą A, b) metodą B, c) metodą C

Fig. 1. SEM images of the feathers prepared by: a) method A, b) method B, c) method C



Rys. 2. Termogramy TGA piór oczyszczanych metodami A, B i C
 Fig. 2. TGA thermograms of the feathers purified by methods A, B and C

ratura maksymalnej szybkości degradacji (T_{maks}) tych materiałów wynosi ok. 325 °C, co odpowiada degradacji protein we włóknach [38]. Na termogramach zauważono też



Rys. 3. Termogramy DSC piór oczyszczanych metodami A, B i C
Fig. 3. DSC thermograms of the feathers purified by methods A, B and C

Tabela 2. Charakterystyka przemian zachodzących w trakcie ogrzewania piór

Table 2. Characteristics of the changes occurring during the heating of feathers

Metoda oczyszczania	T_{maks} , °C	T_1 , °C	T_2 , °C	T_3 , °C	T_4 , °C	W_{800} , %	ΔT , °C	ΔH_a , J/g	T_a , °C
A	325	193	249	314	327	15,3	58–190	201,4	111
B	325	199	249	306	325	17,6	59–190	163,3	113
C	324	203	248	304	323/332	17,1	64–195	144,7	123

występowanie lokalnych ekstremów w temp. 193–203 °C (T_1), 249 °C (T_2), 304–314 °C (T_3) i 325–332 °C (T_4), które można wiązać z degradacją składników włókien keratyny. W temp. T_1 dochodzi do denaturacji białek, w T_2 – do topnienia protein keratyny, których makrocząsteczki mają postać alfa helisy, w T_3 – do topnienia protein keratyny, których makrocząsteczki mają postać beta helisy, a w temp. T_4 – do degradacji protein. Zaobserwowano też, że najmniej popiołów w temp. 800 °C zostaje po degradacji próbek piór oczyszczanych metodą A, co wskazuje, że obróbka metodą A powoduje zmiany w strukturze włókien sprzyjające ich degradacji termicznej.

Termogramy DSC potwierdzają zmiany w strukturze piór po oczyszczeniu ich różnymi metodami (rys. 3). Na termogramach można zaobserwować występowanie endotermicznej przemiany (ΔT) w przedziale 58–150 °C. Ten endotermiczny pik można wiązać z denaturacją białek o strukturze typu alfa helisy [39]. W zależności od metody oczyszczania zmienia się entalpia (ΔH_a) i temperatura (T_a) tej przemiany (tabela 2). Wartość entalpii pozwala ocenić różnice w zawartości białek o strukturze typu alfa helisy [39]. Można stwierdzić, że w piórach poddanych obróbce metodą A powstaje najwięcej białek tego typu. Temperatura denaturacji białek (T_a) badanych piór drobiowych wskazuje, że ich łańcuchy polipeptydowe są związane mniejszą ilością wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych niż łańcuchy polipeptydowe białek piór oczyszczonych metodą C.

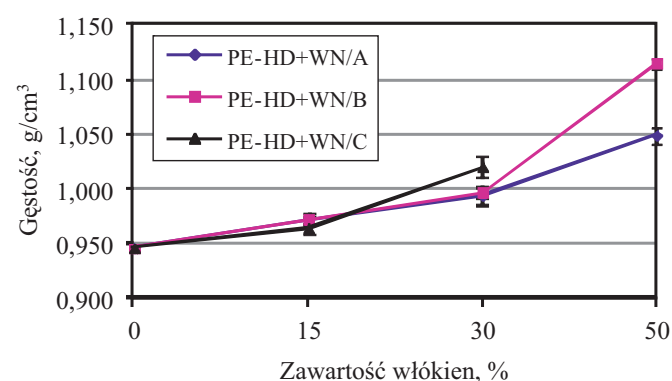
Charakterystyka wytworzonych kompozytów

Wprowadzenie napełniacza w postaci piór o rozwiniętej powierzchni do osnowy z recyklatu PE-HD wpływa na zmianę jej gęstości (rys. 4). Sposób obróbki wstępnej piór drobiowych ma nieznaczny wpływ na gęstość kompozytów jeśli zawartość włókien keratynowych nie przekracza 30 % mas. Większy udział napełniacza powoduje wyraźny wzrost gęstości kompozytu. Powodem wzrostu gęstości kompozytów może być wypełnianie porów stanowiących o stopniu porowatości piór, stopionym polimerem, jak również zmniejszenie objętości porów występujących w poszczególnych fragmentach piór pod wpływem ciśnienia panującego wewnątrz stopionego kompozytu.

Skurcz liniowy nienapełnionego PE-HD wynosi 2,5 %, dodatek włókien keratynowych wpływa korzyst-

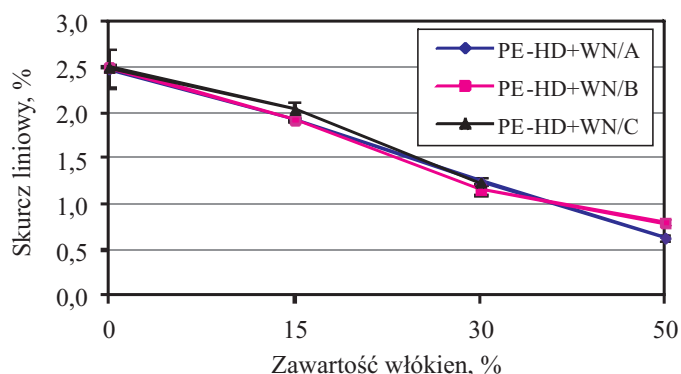
nie na znaczne zmniejszenie tego skurczu, do ok. 0,6 % (rys. 5). Kompozyty zawierające 50 % mas. włókien keratynowych charakteryzują się 3–4-krotnie mniejszym skurczem niż nienapełniony polietylen. Zmiana sposobu oczyszczania piór nie ma istotnego wpływu na skurcz liniowy otrzymanych kompozytów.

Polietylen dużej gęstości w próbie udarności nie pęka, wprowadzenie do osnowy PE-HD włókien z piór drobiowych powoduje, że kompozyty podczas badania pękają (tabela 3). Zwiększenie zawartości napełniacza keratyno-



Rys. 4. Zależność gęstości kompozytów na osnowie PE-HD od zawartości włókien keratynowych

Fig. 4. Dependence of density on the keratin fiber content for the composites with PE-HD matrix



Rys. 5. Zależność skurczu liniowego kompozytów od zawartości włókien keratynowych przygotowanych różnymi metodami

Fig. 5. Dependence of the linear shrinkage of composites on the content of keratin fibers prepared by various methods

wego wpływa na zmniejszenie udarności kompozytów. Udarność kompozytów zawierających 50 % mas. włókien keratynowych jest ponad czterokrotnie mniejsza niż udarność kompozytów z udziałem 15 % mas. włókien z piór drobiowych. Różnica ta może wynikać ze zmiennej adhezji między włóknami i osnową, z defektów upakowania włókien i różnic w zawartości fazy krystalicznej w osnowie PE-HD [40].

T a b e l a 3. Zestawienie wyników badań właściwości wytrzymałościowych badanych kompozytów

T a b l e 3. Mechanical properties of PE-LD composites

Oznaczenie próbek	a_m , kJ/m ²	σ_m , MPa	ε_B , %	E_t , MPa
PE- HD	nie pęka	23,1	354	915
PE-HD+15%WN/A	27,4 ± 4,8	24,4	12,6	1074
PE-HD+30%WN/A	14,9 ± 1,5	22,4	5,4	1125
PE-HD+50%WN/A	6,3 ± 1,4	19,9	2,4	1320
PE-HD+15%WN/B	33,3 ± 3,1	24,8	13,0	1078
PE-HD+30%WN/B	14,1 ± 0,9	22,6	5,0	1135
PE-HD+50%WN/B	7,1 ± 0,8	20,4	2,4	1336
PE-HD+15%WN/C	27,8 ± 3,4	25,7	11,4	1040
PE-HD+30%WN/C	14,0 ± 4,9	21,4	5,6	1152

Największą wytrzymałość na rozciąganie wykazują kompozyty zawierające 15 % mas. włókien keratynowych (tabela 3). Dodatek tej ilości włókien pozwolił na poprawę wytrzymałości osnowy PE-HD o 6–12 %. Dodatek 15 % mas. piór drobiowych oczyszczanych metodą C zwiększa wytrzymałość PE-HD o ok. 12 %, a oczyszczanych metodą A – o ok. 6 %. Wraz ze zwiększeniem ilości napełniacza wytrzymałość na rozciąganie kompozytów się zmniejsza. Obróbka wstępna piór drobiowych nie wpływa na wytrzymałość kompozytów zawierających więcej niż 15 % mas. napełniacza. Wytrzymałość poszczególnych kompozytów z takim udziałem piór drobiowych różniła się o 1–3 %.

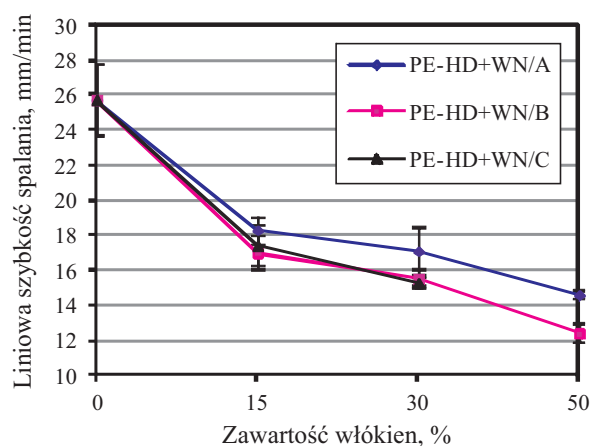
Największym wydłużeniem względnym przy zerwaniu (ε_B) charakteryzują się materiały z najmniejszą zawartością włókien keratynowych (15 % mas.), niezależnie od metody ich przygotowania (tabela 3). Wartość ε_B zmniejsza się ponad dwukrotnie w przypadku kompozytów z udziałem 30 % mas. napełniacza keratynowego. Zwiększenie ilości włókien do 50 % mas. powoduje zmniejszenie wydłużenia względnego przy zerwaniu do 2,4 %. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że sposób oczyszczania piór drobiowych nie wpływa w istotnym stopniu na wartość wydłużenia przy zerwaniu kompozytów z osnową recyklatu PE-HD.

Dodatek włókien keratynowych do PE-HD wpływa na wyraźny wzrost modułu sprężystości (E_t) (tabela 3). W przypadku kompozytów zawierających 15 % mas. włókien odnotowano wartość E_t o 13 % większą w stosunku do E_t nienapełnionego polietylenu. Zwiększenie zawartości napełniacza do 50 % mas. wpływa na wzrost wartości E_t odpowiadającej osnowie PE-HD o ponad 50 %. Wpływ dodatku 5 lub 10 % mas. napełniacza w postaci piór drobiowych na moduł sprężystości PE-LD przedstawili też Spiridon i współpr. [41].

Właściwości użytkowe badanych kompozytów

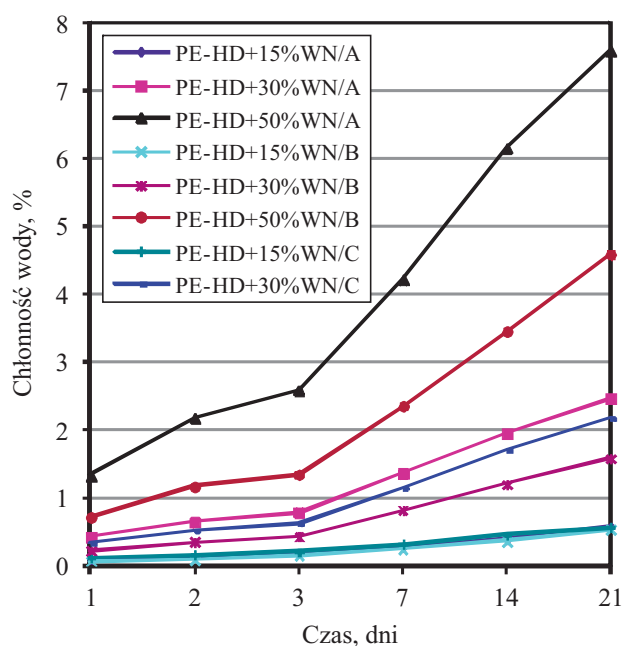
Spośród cech decydujących o przydatności wytworzonych kompozytów do aplikacji technicznych wybrano palność i chłonność wody. Liniową szybkość spalania badanych próbek przedstawia rys. 6.

Wszystkie oceniane materiały (kompozyty i nienapełniony PE-HD) spaliły się całkowicie. W trakcie spalania zaobserwowano zjawiska towarzyszące, takie jak: kopczenie, wyginanie się próbek oraz kroplenie ciekłych produktów. Kompozyty zawierające więcej niż 15 % mas. włókien keratynowych w trakcie badania nie zmieniały swojego kształtu. Zwiększenie zawartości włókien w badanych kompozytach wpływało na znaczne zmniejsze-



Rys. 6. Zależność liniowej szybkości spalania kompozytów od zawartości włókien keratynowych przygotowanych różnymi metodami

Fig. 6. Dependence of the linear burning rate of the composites on the content of keratin fibers prepared by various methods



Rys. 7. Zależność chłonności wody kompozytów od zawartości włókien keratynowych przygotowanych różnymi metodami
Fig. 7. Dependence of the water absorption of the composites on the content of keratin fibers prepared by various methods

nie liniowej szybkości spalania. Już użycie 15 % mas. włókien keratynowych skutkuje zmniejszeniem oznaczanej wartości o 29–34 %, a zwiększenie zawartości napelnacza do 50 % mas. dwukrotnie zmniejsza szybkość spalania badanego materiału. Liniowa szybkość spalania próbek kompozytu napelnionego piórami oczyszczonymi metodą A zmieniała się wolniej niż liniowa szybkość spalania kompozytów oczyszczanych metodami B i C, co wynika z mniejszej ilości wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych łączących łańcuchy białek piór oczyszczonych metodą A.

Wszystkie badane materiały kompozytowe można zaliczyć do kategorii palności HB40 (uszkodzona ter-

micznie długość próbki $L \geq 100$ i liniowa szybkość palenia $V \leq 40$ mm/min). Są to więc materiały średniopalne, mogą znaleźć zastosowanie jako elementy konstrukcyjne powszechnego użytku o podwyższonej odporności na działanie ognia.

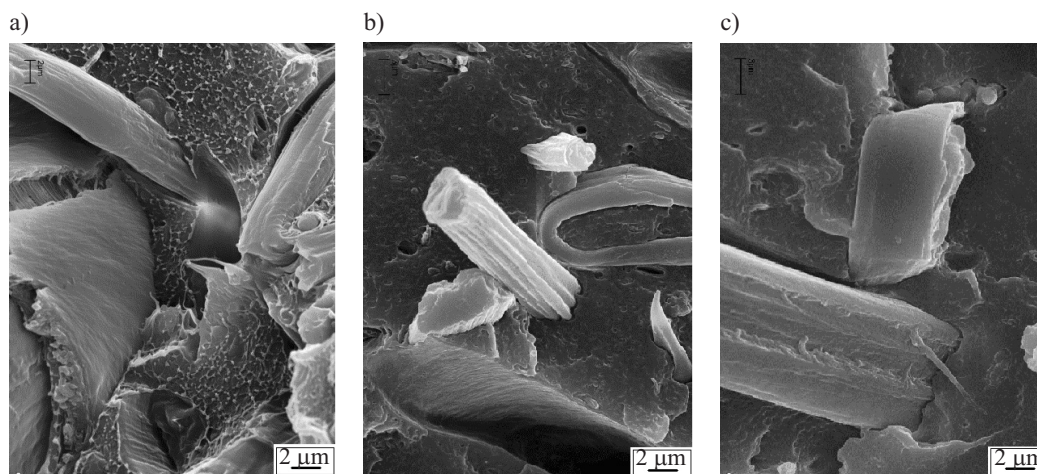
Kompozyty PE-HD zawierające 15 % mas. włókien keratynowych charakteryzowały się najmniejszą chłonnością wody, przyrost ich masy w ciągu 21 dni wynosił ok. 0,5 % (rys. 7). Zwiększenie udziału włókien w kompozytach wpływało na wzrost ich nasiąkliwości. Chłonność wody badanych kompozytów zmieniała się także w zależności od sposobu oczyszczania zastosowanych piór drobiowych. Kompozyty z 30 % mas. udziałem piór oczyszczonych metodą A wykazują największą nasiąkliwość, natomiast najmniejszą – kompozyty z udziałem włókien przygotowanych metodą B. Jeszcze większe różnice chłonności wody, zależnie od sposobu oczyszczania piór metodą A lub B, zaobserwowano w przypadku kompozytów zawierających 50 % mas. włókien keratynowych. Chłonność ta wynosi, odpowiednio, 7,5 % mas. i 4,5 % mas.

Należy zauważyć, że otrzymane wartości chłonności są jednak bardzo korzystne. Dla porównania, nasiąkliwość kompozytów z napelniaczem drzewnym, w zależności od jego typu i zawartości, wynosi 6–30 % [42].

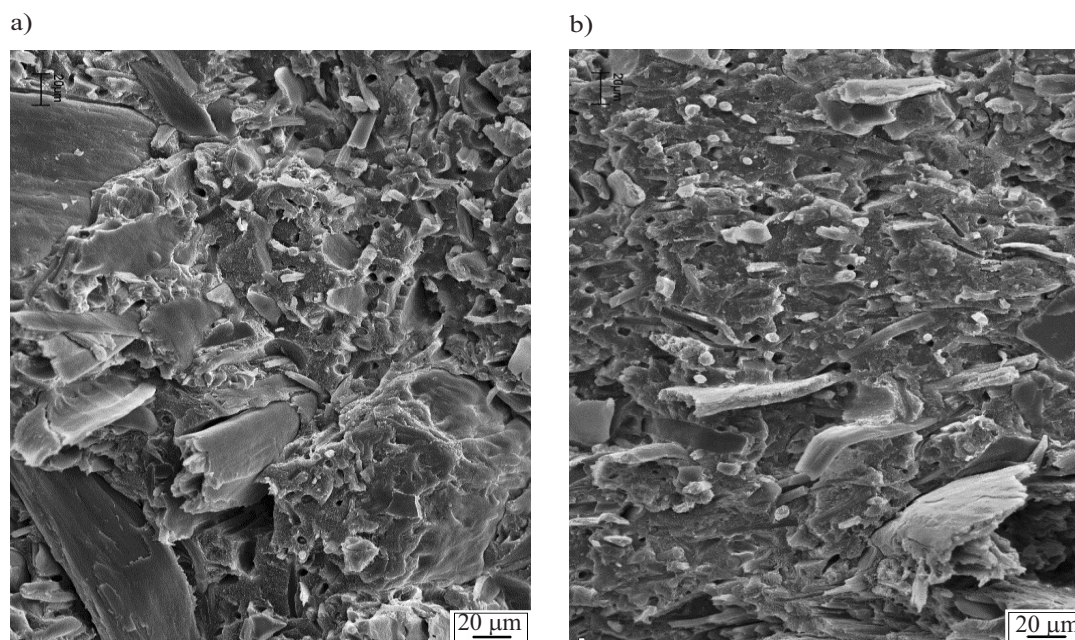
Struktura badanych kompozytów

Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego obserwowano kompozyty zawierające 30 i 50 % mas. piór drobiowych oczyszczanych różnymi metodami (rys. 8 i 9). Na zdjęciach SEM kruchych przełomów badanych materiałów nie zaobserwowano plastycznej deformacji osnowy PE-HD, co świadczy o właściwej metodyce przygotowania próbek.

Włókna keratynowe, chociaż różniły się średnicą i długością, w większości zachowały swoją pierwotną postać, niezależnie od sposobu ich przygotowania. Zastoso-



Rys. 8. Obraz SEM powierzchni przełomu kompozytów: a) PE-HD+30%WN/A, b) PE-HD+30%WN/B, c) PE-HD+30%WN/C (10000×)
Fig. 8. SEM image of fracture surface of the composite: a) PE-HD+30wt.%WN/A, b) PE-HD+30wt.%WN/B, c) PE-HD+30wt.%WN/C (10000×)



Rys. 9. Obraz SEM powierzchni przełomu kompozytów: a) PE-HD+50%WN/A (1000×), b) PE-HD+50%WN/B (1000×)
 Fig. 9. SEM image of fracture surface of the composite: a) PE-HD+50wt.%WN/A (1000×), b) PE-HD+50wt.%WN/B (1000×)

wane warunki przetwórstwa również nie wpłynęły w istotnym stopniu na strukturę włókien. Ponadto, można zaobserwować różnorodny wygląd powierzchni włókien. Niektóre z nich mają wyraźnie wielowarstwową budowę, ale gładką powierzchnię zewnętrzną.

Obraz SEM (rys. 8a) uwidacznia istnienie wolnych przestrzeni wokół włókien keratynowych (na granicy faz włókno/osnowa). Ich obecność może być skutkiem skurczu PE-HD w wyniku krystalizacji podczas chłodzenia tworzywa w końcowej fazie przetwórstwa lub wyciągnięcia włókien podczas pęknięcia kompozytu, spowodowanego słabszą adhezją pomiędzy włóknami i osnową. Jednocześnie widoczny, specyficzny sposób zakończenia włókien tzw. haczykami, prawdopodobnie wpływa na zwiększenie przyczepności włókien do osnowy polimerowej.

Powierzchnia włókna przygotowanego metodą B (rys. 8b) jest bardziej rozwinięta, co korzystnie wpływa na adhezję na granicy włókno-osnowa. Włókna piór płukanych w roztworze nadtlenu wodoru wg metody C (rys. 8c) mają gładszą powierzchnię niż włókna płukane w roztworze na bazie alkoholu etylowego — metodą B (rys. 8b).

Na powierzchni przełomów próbek kompozytów zawierających 50 % mas. napełniacza są widoczne włókna trwale połączone z osnową PE-HD oraz otwory powstałe w wyniku wyrwania włókien z osnowy polimerowej w procesie wykonywania przełomu (rys. 9). Można przypuszczać, że wyrwaniu uległy włókna o najmniejszej średnicy, o czym świadczy wielkość otworów. Na podstawie obserwacji mikroskopowych można stwierdzić, że metoda oczyszczania piór drobiowych nie ma w tym przypadku większego wpływu na oddziaływanie między przygotowanymi włóknami a osnową recyklatu

PE-HD, o czym świadczą również wyniki badań mechanicznych. Obserwacje nie wskazują, aby doszło do zniszczenia struktury włókien keratynowych w toku ich przetwarzania.

PODSUMOWANIE

Na osnowie recyklatu PE-HD wytworzono kompozyty z udziałem włókien keratynowych uzyskanych na drodze oczyszczania różnymi metodami piór drobiowych. Wykorzystane włókna spełniają rolę wzmocnienia i poprawiają sztywność osnowy. Sposób przygotowania włókien nie wywiera istotnego wpływu na właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów, ale ich zastosowanie pozwala na 4-krotne zmniejszenie wartości skurczu liniowego PE-HD, co jest niezwykle korzystne ze względów technologicznych.

Wprowadzone do polietylenowej osnowy włókna keratynowe zmniejszają szybkość palenia się kompozytów, dzięki czemu nie ma konieczności stosowania innych dodatków ograniczających palność.

Zwiększenie udziału włókien w kompozycie na osnowie recyklatu PE-HD zwiększa również chłonność wody otrzymanych materiałów, jednak jest ona niewielka w porównaniu z nasiąkliwością materiałów zawierających inne napełniacze naturalne, takie jak drewno i inne napełniacze pochodzenia roślinnego. Sposób przygotowania włókien z piór drobiowych w istotnym stopniu wpływa na chłonność wody kompozytów, zwłaszcza, gdy udział napełniacza jest większy niż 15 % mas.

Wykazano, że odpady piór drobiowych po oczyszczeniu i rozdrobnieniu mogą być zastosowane do wytwarzania kompozytów na osnowie polimerów pochodzących z recyklingu, co może stanowić jedną z metod

zagospodarowania tych trudnych do utylizacji materiałów.

LITERATURA

- [1] Faruk O., Błędzki A.K., Fink H.-P., Sain M.: *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, 229 (1), 9.
<http://dx.doi.org/10.1002/mame.201300008>
- [2] Joshi S.V., Drzal L.T., Mohanty A.K., Arora S.: *Composites: Part A* **2004**, 35, 371.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.016>
- [3] Sailesh A.S., Prakash S.: *Int. J. Eng. Res. Technol.* **2013**, 2 (9), 2523.
- [4] Begum K., Islam M.A.: *Res. J. Eng. Sci.* **2013**, 2 (3), 46.
- [5] Sathishkumar T.P., Navaneethakrishnan P., Shankar S. *i in.*: *J. Reinf. Plast. Compos.* **2013**, 32 (19), 1457.
<http://dx.doi.org/10.1177/0731684413495322>
- [6] Verma D., Gope P.C., Shandilya A. *i in.*: *J. Mater. Environ. Sci.* **2013**, 4 (2), 263.
- [7] Chauhan A., Chauhan P.: *J. Chem. Eng. Proc. Technol.* **2013**, S6, 1.
- [8] Kuciel S., Liber-Kneć A., Zajchowski S.: *Polimery* **2010**, 55, 718.
- [9] Kuciel S., Kuźniar P., Liber-Kneć A.: *Polimery* **2012**, 57, 627.
- [10] Nagaraja B., Ganesh B.N., Rekha B.: *Int. J. Innovation Appl. Stud.* **2013**, 2 (4), 645.
- [11] Kim Y., Kwon O.H., Park W.H., Cho D.: *Adv. Compos. Mater.* **2013**, 22 (6), 437.
<http://dx.doi.org/10.1080/09243046.2013.843830>
- [12] Ho M.-P.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 127 (4), 2389.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.37539>
- [13] Siengchin S., Rungsardhong V.: *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2013**, 26 (8), 1025.
<http://dx.doi.org/10.1177/0892705712454867>
- [14] Barone J.R., Schmidt W.F.: *Compos. Sci. Technol.* **2005**, 65, 173. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.06.011>
- [15] Wrześniewska-Tosik K., Marcinkowska M., Niekraszewicz A. *i in.*: *Fibres Text. East. Eur.* **2011**, 19, nr 6 (89), 118.
- [16] Wrześniewska-Tosik K., Mik T., Szadkowski M., Pałczyńska M.: *Fibres Text. East. Eur.* **2012**, 20, nr 6B (96), 96.
- [17] Wrześniewska-Tosik K., Zajchowski S., Bryśkiewicz A., Ryszkowska J.: *Fibres Text. East. Eur.* **2014**, 22, nr 1 (103), 119.
- [18] *Pat. pol.* 403 003 (2013).
- [19] Wrześniewska-Tosik K., Marchut-Mikołajczyk O., Mik T. *i in.*: *Fibres Text. East. Eur.* **2012**, 20, 6B (96), 101.
- [20] Korol J.: *J. Biobased Mater. Bioenergy* **2012**, 4 (6), 355.
<http://dx.doi.org/10.1166/jbmb.2012.1237>
- [21] Sahli A., Kaci S., Boudenne A.: *Mater. Sci. Forum* **2012**, 714, 237.
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.714.237>
- [22] Khosa M.A., Ullah A.: *J. Food Proc. Beverages* **2013**, 1, 8.
- [23] Galán-Marín C., Rivera-Gómez C., Bradley F.: *Int. J. Polym. Sci.* **2013**. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/130582>
- [24] Acda M.N.: "Sustainable Use of Waste Chicken Feather for Durable and Low Cost Building Materials in the Tropics", Nova Science Publishers 2011, str. 353.
- [25] Acda M.N.: *Philipp. J. Sci.* **2010**, 139 (2), 161.
- [26] Review of on-farm disposal treatment risks and the potential for recycling of wastes produced from commercial chicken farms and processors, Prepared for the Environment Protection Agency by PPK Environment & Infrastructure Pty Ltd., November 1999. http://www.epa.sa.gov.au/xstd_files/Waste/Report/chickenfarms.pdf
- [27] Jin E., Reddy N., Zhu Z., Yang Y.: *J. Agric. Food Chem.* **2011**, 59 (5), 1729. <http://dx.doi.org/10.1021/jf1039519>
- [28] Ahn H.K., Huda M.S., Smith M.S. *i in.*: *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 4930.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.042>
- [29] Martinez-Hernandez A.L., Velasco-Santos C., Icaza M., Castano V.M.: *Int. J. Environ. Pollut.* **2005**, 23, 162.
- [30] Cheng S., Lau K., Liu T. *i in.*: *Composites: Part B* **2009**, 40, 650.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.04.011>
- [31] Reddy N., Yang Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116, 3668.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.31931>
- [32] Bullions T.A., Hoffman D., Gillespie R.A. *i in.*: *Compos. Sci. Technol.* **2006**, 66, 102.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.03.017>
- [33] Sałasińska K., Osica A., Ryszkowska J.: *Polimery* **2012**, 57, 646.
- [34] Ryszkowska J., Sałasińska K.: *Polimery* **2010**, 55, 740.
- [35] *Zgł. pat.* 394 636 (2011).
- [36] Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J.: „Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 2000.
- [37] Jurkowski B., Jurkowska B., Rydarowski H.: „Palność materiałów polimerowych”, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2010.
- [38] Jin E., Reddy N., Zhu Z., Yang Y.: *J. Agric. Food Chem.* **2011**, 59, 1729. <http://dx.doi.org/10.1021/jf1039519>
- [39] Spei M., Holzem R.: *Colloid Polym. Sci.* **1987**, 265, 965.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF01412398>
- [40] Kamdem P., Jiang H.C., Freed J.W., Matuana M.L.: *Composites, Part A* **2004**, 35, 347.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.013>
- [41] Spiridon I., Paduraru O.M., Rudowski M. *i in.*: *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 7279.
<http://dx.doi.org/10.1021/ie300738d>
- [42] Gnatowski M.: "Water Absorption and Durability of Wood Plastic Composites", Materiały 10-th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites and Cellulose Nanocomposites Symposium, Madison, WN, 11–13 maja 2009.

Otrzymano 14 II 2014 r.