

## TKANINY POWLEKANE KARBOKSYLOWANYM LATEKSEM BUTADIENOWO-STYRENOWYM Z DODATKIEM MODYFIKACJI KERATYNY

### COATING OF FABRICS WITH CARBOXYLATED BUTADIENE-STYRENE LATEX CONTAINING MODIFICATION OF KERATIN

**Angelika Michalska**

Politechnika Łódzka  
Wydział Mechaniczny  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
ul. Stefanowskiego 1/15  
90-924 Łódź  
e-mail: michalska.angelika@gmail.com

**Abstract:** The paper obtained biodegradable materials composed of butadiene - styrene carboxylated latex (LBSK) and waste tanning industry which is cattle hair, whose main building block is protein - keratin. In carrying out the enzymatic hydrolysis enzymatic hydrolyzate of keratin and its adduct with stearin were obtained, then the influence of the hydrolyzate of keratin and keratin hydrolyzate adduct with technical stearin on latex LBSK properties was examined. It was found that the addition of biofillers improves mechanical properties, resulting in an increase in tensile strength, improves the resistance to thermo-oxidative aging and increases the susceptibility to biodegradability in the soil. The resulting fabric may be used in the agricultural industry. Coated materials undergo the process of biodegradability in much greater extent than those containing only latex.

**Keywords:** biodegradable polymers, LBSK, keratin, enzymatic hydrolyzate of keratin, agricultural industry.

#### Wprowadzenie

Polimery, które są otrzymywane z surowców roślinnych ulegają bardzo szybkiemu rozkładowi i mogą przyczynić się do szybszego rozwoju różnych gałęzi przemysłu. W 1950 r. zaczęto stosować materiały polimerowe w rolnictwie. Głównym ich przeznaczeniem było pokrywanie tuneli, ściółkowanie gleby dookoła roślin, produkcja doniczek czy systemów nawadniających [1]. Jedno z najbardziej praktycznych zastosowań polimerów biodegradowalnych w rolnictwie to tak jak wspomniano wcześniej ściółki i pokrycia tuneli [2, 3]. Ściółka wpływa na rozwój systemu korzeniowego chroniąc roślinę poprzez blokowanie rozwoju chwastów co pozwala na lepszy rozwój rośliny. Rośliny, które hoduje się na ściółce to np. melony, arbuzy, truskawki, pomidory, ogórki.

W ostatnim czasie zaczęto stosować osłony polimerowe umożliwiające rolnikom przyspieszenie zbiorów i ze względu na właściwości materiału, z którego jest zrobione uzyskanie większych rozmiarów plonów bez utraty właściwości odżywczych [4]. Osłony wpływają nie tylko na wielkość przyspieszenie zbiorów, ale również wpływają na mniejsze zużycie pestycydów takich jak herbicydy czy chociażby wody. Wpływ taki ma bardzo duże znaczenie w krajach o ograniczonej ilości wody.

W rolnictwie stosuje się folie polietylenowe, a także propylenowe włókniny, których przydatność wynosi od 1-3 lat, natomiast ich rozkład jest uzależniony od ilości fotostabilizatorów oraz od warunków klimatycznych. Folie i włókniny wytwarzane są z modyfikowanej skrobi z dodatkiem poli(alkoholu winylowego), kopolimeru polietylenu i kwasu aryłowego czy poli(chloroku winylu). Z poli(kwasu mlekowego) otrzymuje się folie opakowaniowe [5, 6]. Folie te otrzymywać również można z tworzyw z dodatkiem skrobi, celulozy, keratyny, które są wykorzystywane w rolnictwie i ogrodnictwie [7]. Materiały te powodują zmniejszenie wilgotności pod materiałem, regulują przepływ wody do gleby, odparowują nadmiar wody oraz wpływają na ograniczenie ilości chwastów. Materiały biodegradowalne występują również w postaci agrowłóknin, stosowanych w celu ochrony upraw. Folie fotodegradowalne ulegające rozkładowi pod wpływem światła posiadają w swoim składzie żelazo i nikiel i znajdują swoje zastosowanie, w sterylizacji podłoża w celu usuwania bakterii bez szkodliwych dla środowiska substancji jakimi jest np. bromek metylu [4].

W niniejszej pracy dokonano modyfikacji odpadów garbarskich, które stanowią poważny problem ekologiczny. Wykonano hydrolizę enzymatyczną keratyny pozyskanej z odpadowej sierści bydłowej. Bardzo ciężko zutylizować pióra czy chociażby sierść, a dzięki wykonywaniu hydrolizy jesteśmy w stanie zmniejszyć ilość

tych odpadów oraz przyczynić się do ochrony naszego środowiska.

## Material i metody

Materiały wykorzystane w badaniach: syntetyczny lateks butadienowo-styrenowy karboksylowany LBSK 5545 (Dwory S.A.) zawartość związanego styrenu ok. 55%, odpadowa keratyna (Kaliskie Zakłady Garbarskie), proteaza NUE<sup>TM</sup> 12 MP aktywność 130000 LVU/g (NOVO Unhairing Enzyme, Novozymes), NaOH (Eurochem BGD, Tarnów), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95% (Chempur, Piekary Śląskie), Toluen (POCh S.A.), Aceton (POCh S.A.), tkanina o gramaturze 125 g/cm<sup>3</sup>.

## Przygotowanie hydrolizatu keratyny i adduktu hydrolizatu keratyny

### Hydrolizat enzymatyczny keratyny

Keratynę podano dwuetapowej hydrolizie enzymatycznej: I etap 0,25 M NaOH, temp. 85°C, czas trwania 2,5 h, II etap 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (do uzyskania pH=9), 1 g enzymu NUE12MP na 30 g hydrolizatu, temp. 50°C, czas 3 h. Uzyskany produkt po procesie hydrolizy wysuszono w temp. 50°C za pomocą suszarki Binder FD115, następnie rozdrobniono w młynku kulowym MM400.

### Addukt hydrolizatu keratyny

Otrzymany we wcześniejszym etapie hydrolizat keratyny (20 g) poddano reakcji ze stopioną stearyną techniczną. Stearynę techniczną (2 g) rozpuszczono w temp = 60°C, następnie dodano 20 g hydrolizatu mieszając przez 3 h.

## Przygotowanie próbek do badań - tkaniny powlekanie lateksem

Mieszanki lateksowe wytwarzano poprzez dodanie hydrolizatu lub adduktu w ilości 10 cz. wag./100 cz. wag. lateksu do LBSK5545. Otrzymane dyspersje rozprowadzane były metodą wałka malarskiego na tkaninę, suszone w temp. 80°C. W ten sposób uzyskałam tkaniny powleczone lateksem z hydrolizatem lub adduktem hydrolizatu. W celach porównawczych wykonano również tkaniny wzorcowe składające się jedynie z lateksu. Tak otrzymane tkaniny posłużyły mi do moich badań.

## Metodyka badań

- Wielkość cząstek oceniono techniką dynamicznego rozpraszania światła (DLS) przy użyciu aparatu Zetasizer Nano S90.
- Punkt izoelektryczny wykonano za pomocą aparatu Zetasizer 2000.
- Analizę FT-IR wykonano przy użyciu spektrometru typu Bio-Rad 175 C, z przystawką mikroskopową.

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

Z wulkanizatu wycinano cztery kształtki o masie 40–60 mg, umieszczano je na 72 h w rozpuszczalniku, w termostатовanej komorze w temp. 293 K. Spęczniane próbki przed ważeniem przemywano eterem i osuszano na bibule filtracyjnej.

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

- Twardość wulkanizatów wyznaczano wg PN-71/C-04238, za pomocą twardościomierza Schore'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.

- Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu usieciowanych mieszanek oceniano z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435, zgodnie z normą PN-ISO 37:2007.

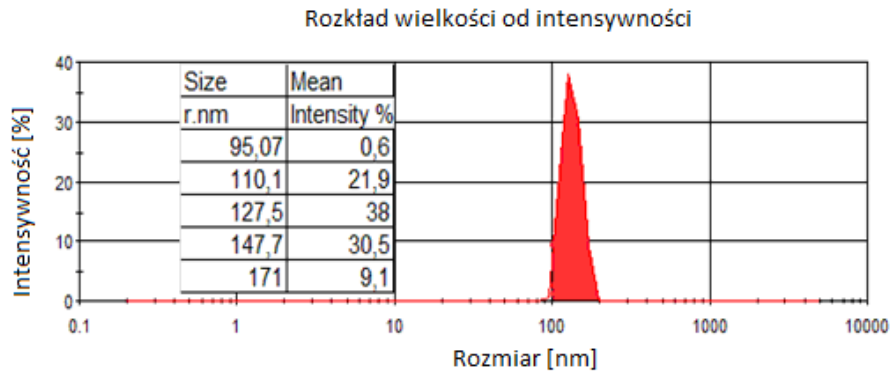
## Wyniki i dyskusja

### Bionapelniacze

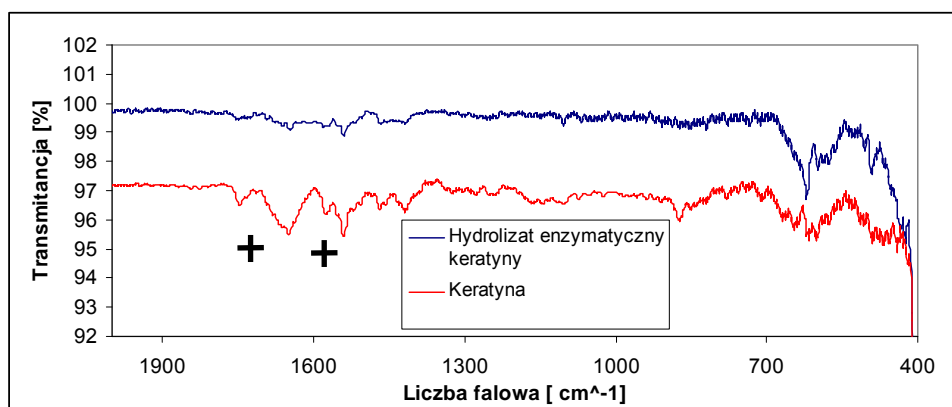
#### Hydrolizat enzymatyczny keratyny

W Instytucie Technologii Polimerów i Barwników wykonano hydrolizę enzymatyczną przy użyciu enzymu NUE 12 wcześniej rozdrobnionej w młynku keratyny. Uzyskano hydrolizat enzymatyczny keratyny z wydajnością 93,6%. Następnie określono wielkość jego cząstek. Uzyskany wynik przedstawiono na rys. 1. Hydrolizat keratyny posiada cząstki wielkości nanometrycznej. Hydrolizat w swoim składzie posiada cząstki o rozmiarach z zakresu od 95 do 171 nm. Można stwierdzić, iż cząstki o wielkości 110–148 nm stanowią ponad 80% frakcji. Pozostałe 20% są to cząstki, których jest niewiele w przygotowanym roztworze. Wielkości cząstek jakie otrzymano świadczą o tym, iż hydrolizat będzie dobrze dyspergował się w lateksie ze względu na ich nanometryczne rozmiary.

Kolejny element charakterystyki hydrolizatu keratyny to punkt izoelektryczny. Punkt ten określa taką wartość pH, przy której cząsteczka zawiera w swoim składzie grupy przyjmujące dodatnie i ujemne ładunki w średniej ilości 50:50. Średni ładunek całkowity cząsteczki wynosi zero. Punkt izoelektryczny jaki wyznaczono wynosi 2,5. Oprócz rozmiaru cząstek i punktu izoelektrycznego wykonano widmo w podczerwieni keratyny i hydrolizatu enzymatycznego keratyny. Wyniki przedstawiono na rys. 2. Pasma przy liczbie falowej 1504–1730 cm<sup>-1</sup> w widmie hydrolizatu keratyny określa zmianę intensywności i przesunięcie pasm pochłaniania, jakie pochodzą od amidów I, II, III rzędowych [8]. Zmiany te świadczą o przebiegu procesu hydrolizy, która spowodowała rozpad długich łańcuchów polipeptydowych na krótsze.



Rys.1. Rozkład wielkości cząstek hydrolizatu enzymatycznego keratyny, dyspersja w wodzie  $c = 0,1$  g/l.

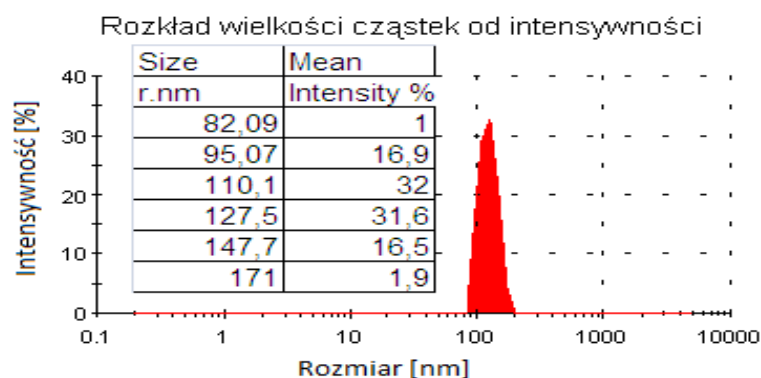


Rys. 2. Porównanie widma w podczerwieni keratyny i hydrolizatu enzymatycznego keratyny.

#### **Addukt hydrolizatu enzymatycznego keratyny**

W wyniku reakcji addycji hydrolizatu enzymatycznego keratyny i stearyny technicznej uzyskano dwufunkcyjny preparat napelniająco-plastyfikujący. Addukt hydrolizatu enzymatycznego keratyny otrzymano poprzez dodanie do stearyny technicznej hydrolizatu enzymatycznego keratyny w odpowiedniej temperaturze. Wydajność reakcji addycji wynosiła 89,6%. Korzystając ze zjawiska dynamicznego rozpraszania światła określono wielkość cząstek otrzymanego adduktu. Rys. 3 obrazuje wyrażony

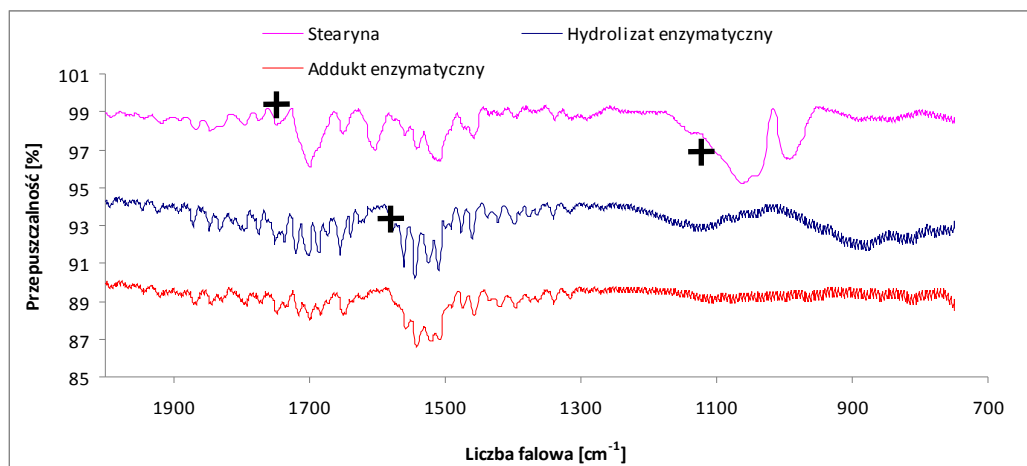
w procentach udział frakcji cząstek o poszczególnych rozmiarach. Jak w przypadku hydrolizatu enzymatycznego keratyny otrzymano nanometryczne wielkości cząsteczek. Cząstki adduktu w porównaniu do hydrolizatu są większe. Frakcja zawiera się w zakresie od 82 do 171, z czego cząstki o rozmiarze od 95 do 148 stanowią 97% całej frakcji. Nanometryczne cząstki świadczą o tym, iż przygotowany addukt będzie dobrze się rozprzodzał na matrycy lateksu.



Rys. 3. Rozkład wielkości cząstek adduktu hydrolizatu enzymatycznego keratyny, dyspersja w wodzie  $c = 0,1$  g/l.

Podobnie jak w przypadku hydrolizatu keratyny wyznaczono punkt izoelektryczny adduktu, który wynosi 3,2. Następnie wykonano widmo w podczerwieni hydrolizatu, stearyny i adduktu hydrolizatu keratyny, wyniki zestawiono na rys. 4. W przypadku tych 3 widm bardzo łatwo jest zauważyć różnice. W widmie stearyny widać charakterystyczne pasmo w zakresie liczb falowych 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$ , które nie występuje w widmie adduktu. Świadczy to o powstaniu nowego preparatu napelnia-

jąco-plastyfikującego. Pasma adduktu i hydrolizatu keratyny w zakresie 1480-1580  $\text{cm}^{-1}$  charakteryzuje powstałe wiązania N-H, oraz C-N, które ma większą intensywność w przypadku adduktu. Pasma te jest również bardziej rozmyte, co za tym idzie mogą stwierdzić, iż wiązań tych jest więcej w przypadku adduktu. Potwierdzeniem tego jest równanie reakcji addycji [8].



Rys. 4. Porównanie widma w podczerwieni hydrolizatu, stearyny i otrzymanego z nich adduktu hydrolizatu keratyny.

### Wpływ hydrolizatu enzymatycznego keratyny i adduktu hydrolizatu enzymatycznego keratyny na właściwości tkanin powleczonych lateksem LBSK

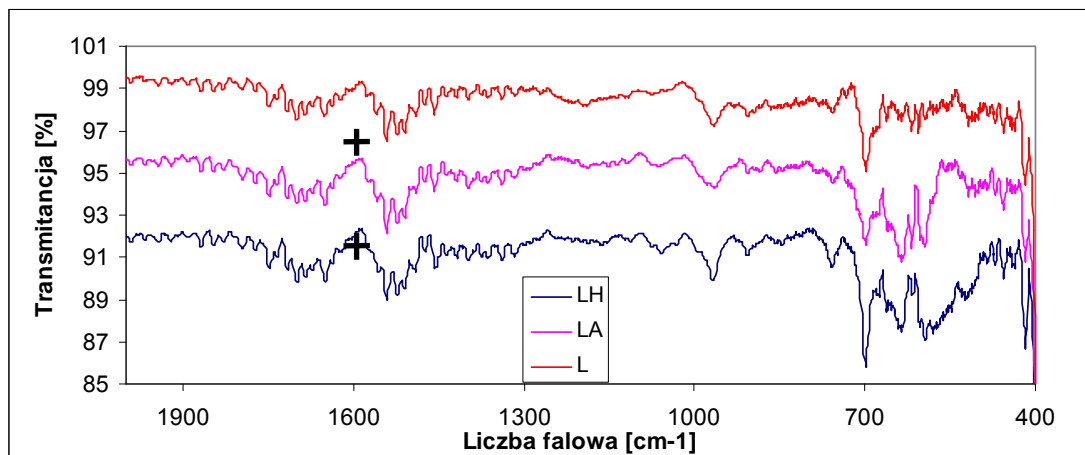
W dalszej części badań przygotowano trzy tkaniny bawełniane składające się z mieszanin lateksowych. Pierwsza to tkanina powleczona tylko lateksem -L, druga tkanina jest powleczona mieszaniną lateksu LBSK i hydrolizatu enzymatycznego keratyny - LH, natomiast trzecia została powleczona mieszaniną lateksu i adduktu hydrolizatu enzymatycznego keratyny - LA. Wykonane trzy laminaty poddano badaniom wytrzymałościowym, zbadano twardość, pęcznienie równowagowe, poddano próbki starzeniu termooksydacyjnemu, określono wpływ modyfikacji keratyny na wzrost i rozwój roślin. Na podstawie szeregu wyżej wymienionych badań określono wpływ zmodyfikowanej keratyny na właściwości tkanin powleczanych lateksem.

Wykonując badanie spektrofotometrem FTIR podobnie jak w przypadku filmów lateksowych zbadano strukturę wszystkich trzech otrzymanych próbek powleczonych tkanin. Widma umieszczone na rys. 5 przedstawiają zależność liczby falowej od transmitancji. W zakresie pasma 700-500  $\text{cm}^{-1}$  w przypadku adduktu oraz hydrolizatu keratyny obserwujemy powstawanie silnych drgań deformacyjnych C - N oraz C-C, które mogą świadczyć o bezpośrednim oddziaływaniu hydrolizatu lub adduktu z lateksem [8].

Stopień usieciowania oraz zawartość zolu wyznaczono na podstawie pomiaru pęcznienia równowagowego w toluenie. Hydrolizat enzymatyczny keratyny oraz addukt hydrolizatu keratyny wpływają na zwiększenie stopnia usieciowania tkanin powleczonych mieszaninami lateksowymi. Zawartość zolu jest praktycznie dwa razy większa aniżeli próbka tkaniny powleczonej samym lateksem. Na podstawie danych zawartych w tab. 1 można zauważyć, iż właściwości będą dużo lepsze w przypadku tkanin powleczonych mieszaninami lateksowymi z dodatkami modyfikacji keratyny, ponieważ stopień usieciowania i zawartość zolu są większe aniżeli próbka tkaniny powleczonej samym lateksem.

Wytrzymałość na rozciąganie tkanin bawełnianych powleczonych lateksem LBSK z dodatkami hydrolizatu lub adduktu jest nieznacznie większa niż tkaniny powleczonej wyłącznie lateksem LBSK (tab. 1).

W tabeli 1 umieszczono wartości twardości tkanin powleczonych mieszaninami lateksowymi. Z wyników można wywnioskować, iż wartość twardości w przypadku tkanin powleczonych modyfikacjami keratynowymi zwiększa się aniżeli tkaniny powleczonej samym lateksem. Dodatkowo zbadano wpływ modyfikacji białkowych na współczynnik starzenia termooksydacyjnego (S) tkanin powleczanych lateksem LBSK. Z zestawienia wartości S w tab. 1 wynika nieznaczny wpływ hydrolizatu i adduktu hydrolizatu w porównaniu z próbką lateksu na odporność na przyspieszone starzenie termooksydacyjne.



Rys. 5. Porównanie widm FTIR tkanin powleczonych lateksem - L, mieszaniną lateksu napełnionego hydrolizatem - LH oraz lateksu napełnionego adduktem hydrolizatu keratyny – LA.

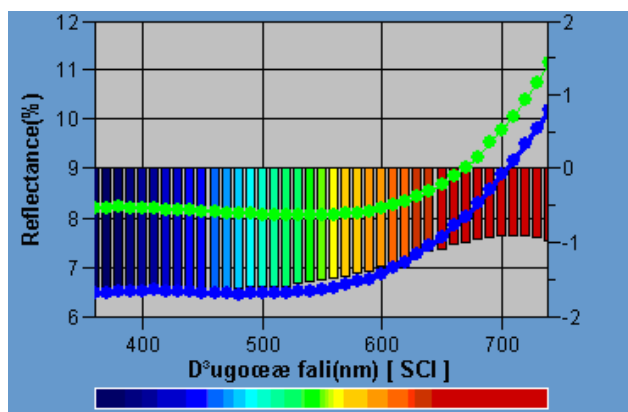
Tab. 1. Właściwości tkanin powlekanych lateksem LBSK.

	L	LH	LA
$\alpha_c$	0,344	0,367	0,372
Z [%]	8,717	14,122	16,781
TS [MPa]	21,9	23	23,15
E <sub>B</sub> [%]	10,65	10,78	10,95
T [°Sh]	69,2	73	73,2
S	0,89	0,97	1

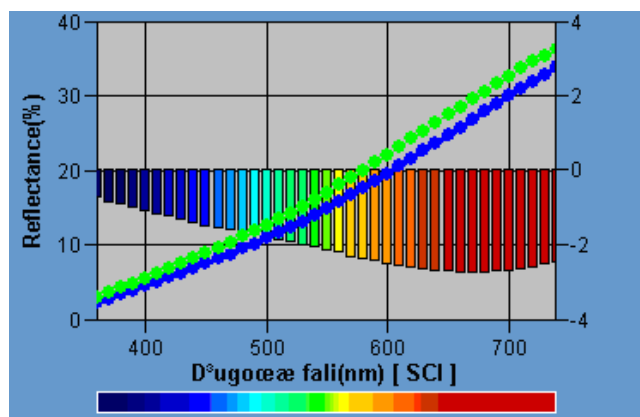
$\alpha_c$  - stopień usieciowania wyznaczony na podstawie pomiaru pęcznienia równowagowego w toluenie, Z - zawartość zolu wyznaczony na podstawie pomiaru pęcznienia równowagowego w toluenie, TS - wytrzymałość na rozciąganie, E<sub>B</sub> - wydłużenie względne, T – twardość, S - współczynnik starzenia termooksydacyjnego

Wykonano widma reflektometryczne wszystkich 3 próbek tkanin powleczonych, na ich podstawie oznaczono wartość współczynnika  $dE^*ab$ . Z uzyskanych widm (rys. 6-8) i zależności, można zauważyć wyraźny wpływ dodatku hydrolizatu i adduktu na właściwości

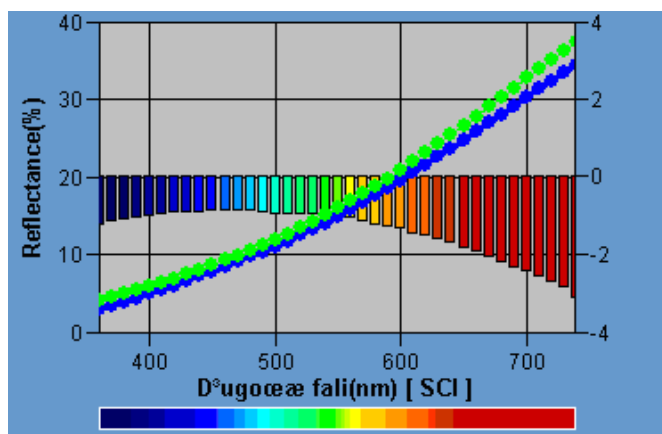
lateksu. Modyfikacje te wpływają na wzrost odporności na starzenie termooksydacyjne. Barwa próbki tkaniny lateksowej LBSK z napełniaczem białkowym praktycznie nie uległa zmianie podczas gdy barwa próbki bez napełniacza uległa znacznej zmianie.



Rys. 6. Widmo reflektometryczne tkanin powleczonych lateksem przed i po starzeniu termo oksydacyjnym.



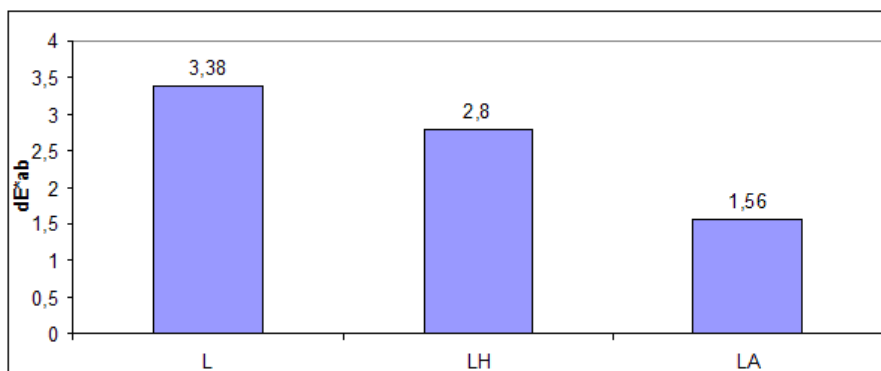
Rys. 7. Widmo refleksometryczne tkanin powleczonych mieszaninami lateksowymi z dodatkiem hydrolizatu enzymatycznego keratyny przed i po starzeniu termooksydacyjnym.



Rys. 8. Widmo refleksometryczne tkanin powleczonych mieszaninami lateksowymi z dodatkiem adduktem hydrolizatu enzymatycznego keratyny przed i po starzeniu termooksydacyjnym.

Na rys. 9 widać zmianę zabarwienia tkanin powleczonych mieszaninami lateksowym po starzeniu termooksydacyjnym. Dodatek modyfikowanej keratyny wpływa pozytywnie na zmianę barwy tkanin powle-

czonych mieszaninami lateksowymi zmniejszając współczynnik zmiany barwy  $dE^*ab$ . Jak w przypadku błon lateksowych uzyskano polepszenie ochrony przed zmianą barwy w przypadku modyfikacji keratyny.



Rys. 9. Wpływ modyfikatorów keratyny na wartości współczynnika  $dE^*ab$  dla tkanin powleczonych mieszaninami lateksowymi po starzeniu termooksydacyjnym.

## Podsumowanie

Uzyskano hydrolizat enzymatyczny keratyny sierści bydłowej i dwufunkcyjny preparat napelniająco-plastyfikujący jakim jest addukt hydrolizatu keratyny ze stearyną techniczną, które charakteryzują się nanometrycznymi wielkościami cząstek oraz posiadają zbliżone wartości punktu izoelektrycznego w granicach 3.

Dodatek hydrolizatu keratyny do lateksu LBSK 5545 wpływa korzystnie na właściwości mechaniczne próbek, powodując niewielki wzrost wytrzymałości na rozciąganie, twardości i odporności na przyspieszone starzenie termiczne w porównaniu do próbki wzorcowej. Tkanina powleczona mieszaninami lateksowymi charakteryzuje się większą twardością oraz sztywnością w porównaniu do błon otrzymanych z tych mieszanin.

## Literatura

1. Sionkowska, A., Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review, *Progress in Polymer Science*, 2011, 36, pp. 1254-1276.
2. Siwek, P., Libik, A., Twardowska-Shmidt, K., Zastosowanie biopolimerów w rolnictwie, *Polimery*, 2010, 55, s. 11–12.
3. Synowiecki, J., Panek, A., Pietrow, O., Biotechnologiczne przetwarzanie keratyny oraz jej wykorzystanie, Politechnika Gdańska, 2011.
4. Bajer, K., Kaczmarek, H., Metody badania biodegradacji materiałów polimerowych, *Polimery*, 2006, T. 51, 10, s. 716-721.
5. Żak, I., Balcerzyk, A., Chemia medyczna, Śląska Akademia Medyczna, Katowice, 2001.
6. Kączkowski, J., Podstawy biochemii, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Warszawa, 2005.
7. Korniłowicz-Kowalska, T., Bohacz, J., Biodegradation of keratin waste: Theory and practical aspects, *Waste Management*, 2011, 31, pp. 1689-1701.
8. Dubis, A.T., Kilka wskazówek ułatwiających analizę widm w podczerwieni Uniwersytet w Białymstoku, Białystok, 2008.