

Michał Kurczewski¹, Monika Żygo², Mirosława Prochoń³

michal.kurczewski@dokt.p.lodz.pl

¹ Instytut Podstaw Chemii Żywności, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka

² Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka

³ Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

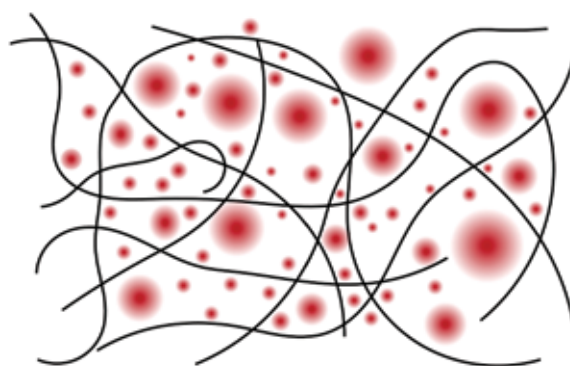
Wykorzystanie białek w charakterze napełniaczy materiałów elastomerowych

Wstęp

Białka to biopolimery o ściśle określonej strukturze i funkcji. Zbudowane są z aminokwasów połączonych wiązaniami peptydowymi. Elementy składowe ich budowy zawierają grupy funkcyjne o różnorodnym charakterze chemicznym. Wszystko to sprawia, że zastosowanie białek lub ich hydroliatów w produkcji materiałów polimerowych niesie ze sobą potencjalne korzyści. Dodatkowo w większości przypadków, polipeptydy wchodzi w skład różnego rodzaju odpadowej biomasy wytwarzanej w różnych gałęziach przemysłu. W większości przypadków nie jest ona przetwarzana, co w efekcie przekłada się bezpośrednio na wzrost obciążenia środowiska naturalnego. Tradycyjnie tego typu odpady można wykorzystać w charakterze paliw lub surowców do produkcji m. in. biogazu. Jednakże od kilku lat obserwuje się rosnące zainteresowanie materiałami kompozytowymi, w których skład wchodzi dodatki pochodzące np. z przemysłu skórzanego, tekstylnego czy spożywczego. Uzyskane w ten sposób kompozyty mogą wykazywać unikatowe właściwości przy jednoczesnym zwiększeniu ich podatności na biodegradację. Zaletą jest także to, że ich zastosowanie nie wiąże się z dodatkową emisją CO₂ do atmosfery, co ma miejsce w przypadku wykorzystania sadzy jako napełniacza.

Napełniacze białkowe

Materiał elastomerowy pod względem składu chemicznego, nie jest produktem jednorodnym. Na ogół składa się on z matrycy elastomerowej (kauczuku), układu sieciującego, rozmaitych dodatków funkcjonalnych (barwniki, dodatki przeciwstarzeniowe, antypireny, porofory itp.) oraz napełniacza (Rys. 1). Zadaniem tego ostatniego może być obniżenie ceny produktu końcowego poprzez zmniejszenie procentowego udziału zwykle drogiego kauczuku. Jednakże napełniacze stosuje się zazwyczaj w celu polepszenia właściwości użytkowych produktu.



Rys.1. Wizualizacja cząsteczek napełniacza rozproszonych w matrycy polimerowej

Polipeptydy z racji obecności dużej liczby rozmaitych grup funkcyjnych stanowią atrakcyjne źródło nowych napełniaczy. Przykładowo z powodu dużej ilości atomów azotu w cząsteczce polipeptydu obserwuje się wzrost odporności termicznej kompozytów [1]. Dodatkowo obecność odpowiednich ugrupowań chemicznych (aminowych, diaminowych, fenolowych itp.) powoduje, że napełniacze białkowe wykazują działanie przeciwutleniające wskutek wiązania aktywnych form tlenu i/lub tworzenia silnych oddziaływań z łańcuchami polimeru [2]. W przypadku dodatku do kauczuków białek zawierających znaczne ilości aminokwasów siarkowych, zaobserwowano zwiększenie wydajności procesu sieciowania [3]. Z kolei wzmocnienie właściwości mechanicznych spowodowane jest m.in. obecnością licznych oddziaływań międzycząsteczkowych między matrycą polimerową i grupami funkcyjnymi dodawanych białek. Ich wpływ na ogół tłumaczy się z wykorzystaniem pojęć tzw. efektu hydrodynamicznego oraz efektu międzyfazowego. Dodatek napełniacza do elastomeru i uzyskanie homogenego kompozytu powoduje, że parametry kompozytu wyrażają się poprzez średnią ważoną właściwości napełniacza i matrycy. Opisane wyżej zachowanie określa się mianem efektu hydrodynamicznego. Efekt międzyfazowy polega natomiast na wywołaniu zmian konformacyjnych łańcuchów

polimeru powstałych w wyniku wzajemnych oddziaływań polimer-napełniacz, prowadząc do usztywnienia struktury wewnętrznej materiału [4]. Natomiast obecność materii organicznej ułatwia transport wody, co z kolei sprzyja rozwojowi mikroorganizmów, a w konsekwencji powoduje, że materiał łatwiej ulega procesom biorozkładu [5].

Potencjalnym źródłem atrakcyjnych z punktu widzenia omawianych zastosowań odpadowych białek jest przemysł garbarski. W trakcie przetwarzania surowych skór zwierzęcych na każdą tonę gotowego produktu powstaje około 225 kg odpadów stałych (ścinki, strużyny, dwoiny, sierść, itp.), z których większość jest składowana na wysypiskach. Odpady te, zazwyczaj zawierają sole chromu(III), które same w sobie nie są uznawane za szkodliwe dla środowiska, jednakże w warunkach naturalnych mogą przekształcić się w toksyczne związki chromu(VI) [6,7]. Tak więc pozostałości gromadzone na składowiskach stanowią potencjalne zagrożenie dla środowiska naturalnego [8]. **Kolagen**, będący białkiem utrzymującym integralność strukturalną tkanek i narządów, jest głównym składnikiem odpadów skórzanych. Biopolimer ten charakteryzuje konformacja prawoskrętnej rozciągniętej superhelisy (tropokolagenu), zbudowanej z trzech lewoskrętnych łańcuchów polipeptydowych (Rys. 2) [9]. Wykazuje on bardzo dużą wytrzymałość na rozciąganie przy jednocześnie dużej stabilności termicznej [10].

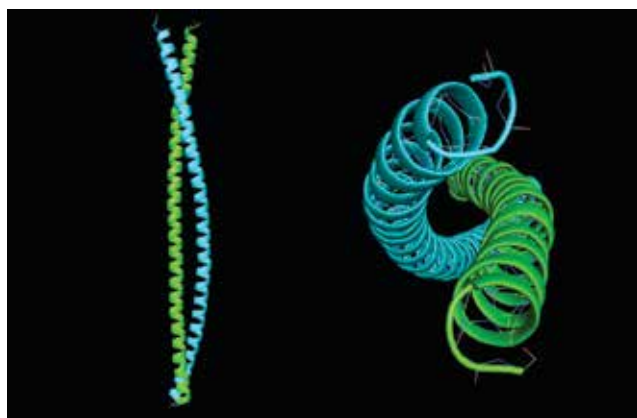


Rys. 2. Struktura przestrzenna tropokolagenu.
Wykonana na podstawie danych bazy PDB nr.ref. 1CAG

Dodatkowo, odpady przemysłu garbarskiego zawierają pewną ilość siarki w postaci grup -SH aminokwasu – cysteiny, która jak wspomniano wcześniej wywiera korzystny wpływ na proces sieciowania kauczuku [1,7]. Jednocześnie liczne badania wykazały, że odpady skórzane mogą być z sukcesem stosowane w charakterze napełniaczy materiałów elastomerowych opartych o różnego rodzaju kauczuki (nitrylowe, chloroprenowe, terpolimerowe etylenowo-propylenowo-dienowe, czy też chlorowane kauczuki butylowe). Kolejną zaletą opisywanego podejścia jest związanie potencjalnie szkodliwych soli chromu [6]. Tak więc wykorzystanie odpadów garbarskich nie ogranicza się jedynie do zagospo-

darowania odpadów, ale także pozwala zminimalizować ryzyko skażenia środowiska toksycznymi związkami chromu wykorzystywanymi w procesie garbowania.

Kolejnym białkiem o dużym potencjale aplikacyjnym jest **keratyna** (Rys. 3). Podobnie jak kolagen, keratyna to białko włókniste zawierające od 7 do 20 % cysteiny. Występuje w tkance nabłonkowej, rogach, piórach, wełnie, sierści itp. Odpady zawierające keratynę mogą pochodzić z przemysłu garbarskiego, spożywczego lub tekstylnego. Z racji dużej zawartości aminokwasów siarkowych dodatek tego białka wpływa korzystnie na proces sieciowania kauczuku, skracając czas konieczny do jego zwulkanizowania. Obecność licznych mostków disiarczkowych sprawia, że polipeptydy z tej grupy charakteryzują się dużą stabilnością chemiczną. Z kolei dzięki właściwościom hydrofilowo – hydrofobowym keratyna dobrze oddziałuje z matrycą polimerową, powodując wzrost wytrzymałości mechanicznej, odporności na starzenie i twardości otrzymywanych materiałów, przy jednoczesnej redukcji ich gęstości. Hydrolizaty keratyny zmniejszają także palność uzyskanych kompozytów poprzez podwyższenie temperatury zapłonu wulkanizatów [1,3,11].



Rys. 3. Struktura przestrzenna ludzkiej keratyny – 14.
Wykonana na podstawie danych bazy PDB nr.ref. 3TNU

Gluten wchodzi w skład m.in. ziaren pszenicy i soi, jest powszechnie dostępnym białkiem, które można wykorzystać w charakterze napełniacza mieszanek elastomerowych. Związek ten, mający masę cząsteczkową około 10 milionów Da, w warunkach naturalnych tworzy silnie rozgałęzioną sieć przestrzenną o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, której wartość modułu Young'a osiąga poziom ~1 GPa. Z racji wspomnianego dużego rozmiaru cząsteczki, przed wykorzystaniem glutenu jako napełniacza, konieczne jest jego rozdrobnienie przeprowadzane zazwyczaj na drodze chemicznej – hydrolizy. Uzyskany produkt o rozmiarach nanometrycznych może być wykorzystany do produkcji materiałów kompozytowych. Badania wykazały, że hydrolizat



glutenu dobrze dysperguje w matrycy polimerowej, np. kauczuku naturalnego, powodując około 6 – krotny wzrost modułu Young’a. Należy jednak zaznaczyć, że na końcowe właściwości materiału wpływa w dużym stopniu metoda obróbki napełniacza. O wyborze metody modyfikacji glutenu decyduje m.in. procentowy udział tego dodatku w materiale. W przypadku małej ilości napełniacza (do 20%) większy wpływ na właściwości mechaniczne wykazuje hydrolizat otrzymany metodą hydrolizy kwasowej. Z kolei, gdy zawartość dodatku przekracza 30%, lepsze właściwości ma kompozyt z napełniaczem hydrolizowanym w warunkach alkalicznych [12].

Podsumowanie

Materiał odpadowy zawierający duże ilości białek może stanowić bogate źródło nowych napełniaczy mieszanek elastomerowych. Co istotne, ich zastosowanie nie polega tylko na wprowadzeniu do mieszanki w charakterze biernego dodatku. Udowodniono wielokrotnie, że polipeptydy, czy to w formie natywnej lub po obróbce, wywierają korzystny wpływ na właściwości użytkowe uzyskiwanych materiałów. Jednocześnie są one na ogół tańsze od tradycyjnych napełniaczy takich, jak sadza czy krzemionka. Tak więc wykorzystanie „odpadów” niesie za sobą wiele korzyści: od najbardziej prozaicznego zmniejszenia ilości zalegających odpadów, po zmniejszenie emisji CO₂, kończąc na uzyskaniu nowych materiałów kompozytowych. Bogactwo świata przyrody stoi przed nami otworem, ilość potencjalnie atrakcyjnych dodatków pochodzenia roślinnego tzw. biomasy i zwierzęcego powoduje, że prowadzenie dalszych badań w tej tematyce jest konieczne.

Literatura

[1] Prochoń M., Janowska G., Przepiórkowska A., Kucharska-Jastrzębek A., 2013, Stabilność termiczna i palność biorozkładalnych materiałów elastomerowych, *Polimery*, 58, 413–420.

[2] Andrea C., Cibulkova Z., Lehocky P., 2011, Stabilization effect of potential antioxidants on the thermooxidative stability of styrene – butadiene rubber, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105, 607–613.

[3] Prochoń M., Ntumba Y. H. T., 2015, Effects of Biopolymer Keratin Waste Sources in XNBR Compounds, *Rubber Chemistry Technology*, 88, 258–275.

[4] Goudarzi T., Spring D. W., Paulino G. H., Lopez-Pamies O., 2015, Filled elastomers: A theory of filler reinforcement based on hydrodynamic and interphasial effects, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 80, 37–67.

[5] Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A., Rybiński P., 2011, Thermal stability, flammability and fire hazard of butadiene-acrylonitrile rubber nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103, 1039–1046.

[6] Santos R. J., Agostini D. L. S., Cabrera F. C., Budenberg E. R., Job A. E., 2015, Recycling leather waste: Preparing and studying on the microstructure, mechanical, and rheological properties of leather waste/rubber composite, *Polymer Composites*, 36, 2275–2281.

[7] El-Sabbagh S. H., Mohamed O. A., 2011, Recycling of chrome-tanned leather waste in acrylonitrile butadiene rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 979–988.

[8] Famielec S., Wieczorek-Ciurowa K., 2011, Waste from leather industry. Threats to the environment, *Technical Transactions*, 8, 43-48.

[9] Gelse K., Pöschl E., Aigner T., 2003, Collagens – Structure, function, and biosynthesis, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 55, 1531–1546.

[10] He L., Theato P., 2013, Collagen and collagen mimetic peptide conjugates in polymer science, *European Polymer Journal*, 49, 2986–2997.

[11] Aluigi A., Tonetti C., Rombaldoni F., Puglia D., Fortunati E., Armentano I., Santulli C., Torre L., Kenny M. J., 2014, Keratins extracted from Merino wool and Brown Alpaca fibres as potential fillers for PLLA-based biocomposites, *Journal of Materials Science*, 49, 6257–6266.

[12] Jong L., 2015, Toughness of Natural Rubber Composites Reinforced with Hydrolyzed and Modified Wheat Gluten Aggregates, *Journal of Polymers and the Environment*, 23, 541–550.

Justyna Miedzianowska, Anna Strąkowska

justyna.miedzianowska@gmail.com

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Kauczuk naturalny oraz jego alternatywne źródła

Wprowadzenie

Jedną z podstawowych grup polimerów, biorąc pod uwagę podział technologiczny i właściwości reologiczne, są elastomery. Są to tworzywa, które znajdują się w stanie

dużej elastyczności w zakresie temperatury przechowywania i eksploatacji, czyli przy małych naprężeniach wykazują wysoki stopień odkształcenia elastycznego [1]. Najbardziej typowym przedstawicielem tej grupy jest polimer pochodzenia roślinnego – kauczuk naturalny.