

Novo sredstvo protiv gorenja i antibakterijski materijal za ispunu izrađen od otpadnih ljusaka kikirikija

Lihua Lv

Chunyan Wei

Yongzhu Cui

Xiao Wang

Xinyue Wang

School of Textile and Material Engineering

Dalian Polytechnic University

Dalian, Kina

Prispjelo 22.5.2014.

UDK 677-9:677.017
Izvorni znanstveni rad

*Velike količine ljuski kikirikija odbacivale su se svake godine u Kini i spaljivale ili odlagale na odlagališta otpada, čime se nije samo zagađivao okoliš, već su to bila i neiskorištena prirodna bogatstva. Zato je izrađen materijal za ispunu s funkcijama protiv gorenja i antibakterijskim svojstvima od nezbrinutih ljuski kikirikija i nezbrinutog termoplastičnog poliuretana primjenom plastifikacije, miješanja i vrućeg prešanja. Glavni faktori koji utječu na učinak sredstva protiv gorenja i regresijski model graničnog indeksa kisika dobiveni su analizom odzivne površine. Regresijski model pomogao je u predviđanju sposobnosti sredstva protiv gorenja i postizanju optimalnog uvjeta pripreme koji su sljedeći: maseni udio ljuski kikirikija 49,5 %, maseni udio amonijevog fosfata 4,4 %, maseni udio sredstva protiv gorenja od termoplastičnog poliuretana (TPU) 14,2 %, i u tim uvjetima granični indeks kisika materijala bio je 32,78 %. Nakon dodatka 3 % viskera tetraigličastih ZnO u istim uvjetima, granični indeks kisika bio je 32,7 %, a antibakterijski stupanj zaštite od bakterija: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Salmonelle* iznosio je 96,03, 96,98 odn. 92,33 %.*

Ključne riječi: *otpadne ljuske od kikirikija, termoplastični poliuretan, materijal za ispunu, zaštita od gorenja, antibakterisko djelovanje*

1. Uvod

Posljednjih godina, požari izazvani kućanskim predmetima bili su češći i uzrokovali su visoku smrtnost. Većina kućanskih nezbrinutih materijala su biljni materijali, vlakna, spužve ili pjenaste plastike koji imaju visok stupanj oslobađanja topline, visoku kaloričnu vrijednost i brzinu širenja plamena tijekom gorenja pa ih je teško ugasiti. Istovremeno stvara se mnogo dima i toksičnih plinova, koji

guše ljude do smrti. To nije samo ozbiljna prijetnja ljudskim životima, već se intenzivno zagađuje i okoliš. Zato kućanska punila koja su obrađena protiv gorenja trebaju ne mogu samo sprječavati požare i štititi sigurnost ljudskih života i imovine, već i smanjivati zagađenje zraka dimom, odnosno toksičnost plinova izgaranja. Osim toga, prema ispitivanjima, u svijetu je 1995. godine oko 17 mil. ljudi umrlo od bakterijske infekcije,

što je 32,7 % od ukupnog broja umrlih. Infekcija bakterijom *Escherichia coli* (O-57) u Japanu i izbijanje „ptičje gripe“, i „svinjske groznice“ u Kini su upozorenja da razne štetne bakterije uzrokuju veliku opasnost za ljudsko zdravlje. Zato je važno da se proizvode punila s funkcijom protiv gorenja i antibakterijskim svojstvima.

Svake godine se u Kini odbacivalo 5 mil. t ljusaka kikirikija [1] i većina

odbačenih ljustaka se spaljivala ili zakapala, čime se gubio ne samo korisni otpad, već se zagađivao okoliš. Lightsey i sur. [2] su proučavali proces pripreme kompozita od praha ljustaka kikirikija i poliolefina još 1975. Sanadi [3] je proučavao primjene ljustaka kikirikija i drugog poljoprivrednog otpada u kompozitima. Mehmet i sur. [4] su ispitivali elastičnost i prekidnu čvrstoću vlaknastih ploča koje su pripremljene od različitih udjela praha od ljustaka kikirikija i drvnih vlakana. Raj [5] je pripremio polietilenske materijale pojačane prahom od ljustaka oraha i kikirikija i optimirao procesne uvjete da se ispune mehanička svojstva. Nishikawa i sur. [6] pripremili su kompozite od praha iz ljustaka kikirikija i polilaktičke kiseline i procijenili su apsorpciju vode i svojstva savijanja. Matuana [7] je ispitivao svojstva kompozita s ljustakama kikirikija kao materijalom za ispunu, PVC kao matricom, sredstvo za povezivanje je modificirani polipropilen s aminopropiltrioksosilanom maleinskim anhidridom. E. Galli [8] je ispitivao karakteristike punila od ljustaka kikirikija.

Istraživanje kompozita od praha ljustaka kikirikija i poliolefina provodi se u Kini od 1981. [9]. Huang [10] je proučavao kompozite od praha ljustaka kikirikija i polipropilena koji su pripremljeni pomoću ekstrudera s dva vijka, optimiranjem procesnih parametara. Zhang [11] je pripremio kompozite pojačane ljustakama kikirikija i piljevinom pomoću ekstrudera s dva vijka. He je ispitivao primjenu polipropilenske ploče ispunjene s ljustakama kikirikija i drvnim prahom na automobilima [12].

Institut za kemiju Kineske akademije znanosti razvio je kompozitnu ploču [13] od PVC-a i ljustaka kikirikija izrađenu valjanjem ili ekstruzijskim modeliranjem. Su [14] je sažeo istraživanje termofiksiranja poliestera pojačanog celuloznim prahom i biorazgradljivog polimera. Liu i sur. [15] pripremili su materijal pojačan bam-

busovim prahom, drvnim prahom, prahom od ljustaka kikirikija i prahom od ljustaka riže i proučavali su utjecaj sredstva za povezivanje, kompatibilizatora i kategorije materijala na mehanička svojstva kompozita i ustanovili su da materijal pojačan prahom od ljustaka kikirikija ima bolja mehanička svojstva. Osim toga, ljustke kikirikija imaju malu gustoću, jeftine su, dobro su biorazgradljive i prikladne kao materijal za ispunu.

Termoplastični poliuretani (TPU) imaju široku upotrebu u industriji, medicini, zdravstvu, sportu i drugim područjima. Svake godine nastaju velike količine otpadnog TPU, pa su mnogim znanstvenicima istraživali mogućnosti njegovog zbrinjavanja i recikliranja. U ovom radu izrađeni su materijali za ispunu s antibakterijskom funkcijom i funkcijom protiv gorenja, od ljustaka kikirikija kao materijala za pojačavanje i otpadnog termoplastičnog poliuretana kao matičnog materijala. Za materijal za ispunu se koriste nezbrinute ljustke kikirikija da se proširi njihovo područje upotrebe i postupci regeneracije, da se učinkovito štede prirodna bogatstva, te da se smanji zagađenje okoliša nezbrinutim TPU. Također se rješavaju socijalni i ekološki problemi jer se koriste otpadni plastični proizvodi. Pritom je važno da projektirani proizvodi imaju dobru otpornost na gorenje i antibakterijska svojstva, budući da se mogu upotrebljavati za kućanske materijale s visokom vrijednosti. Također se vodilo računa da se izrađuju uz niske troškove primjenom tradicionalnog procesa proizvodnje i opreme.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Priprema materijala i kompozita

Nezbrinute ljustke kikirikija nabavljaju se iz područja grada Huludao (Liaoning, Kina), smrvljene u obliku praha pulverizatorom (JFSD-100-II Jiading grain and oil process instrument factory, Šangaj). Prah ljustaka

kikirikija namače se u 5 %-tnu otopinu amonijevog polifosfata (Haihua flame-retardant materials Co., Ltd, Qingdao) za postizanje otpornosti na gorenje. Nakon toga se suši u sustavu za sušenje pamuka (XMTD2001 Gexin Instrument Factory, Šangaj). Zatim se prah moči 12 h u 1,5%-tnoj otopini Silana u etanolu kao organskom otapalu. Silan se upotrebljava kao sredstvo za povezivanje (KH-550 Daoning Chemical Co., Ltd, Nanning). Omjer kupelji bio je 1:15, a sušenje se provodilo na 80 °C. Za matricu kompozita korišten otpadni termoplastični poliuretani (Xiangye plastic materials management department, Dongguan), TPU sredstvo protiv gorenja (Rui Hong Chemical Materials Co., Ltd, Shenzhen), viskri tetra igličastog ZnO i prah od ljustaka kikirikija prema izračunatom omjeru. Materijali se miješaju strojem za miješanje s dva valjka (SK-160B Sinan Rubber Machinery Co., Ltd., Šangaj). Dobro homogenizirani, odnosno pomiješani materijali se vruće prešaju strojem za vulkanizaciju (QLB-50D/Q Zhongkai Plastic Co. Ltd, Jiangsu) i zatim se hlade i oblikuju.

2.2. Uvjeti ispitivanja

Granični indeks kisika izračuna se prema jednadžbi (1) i temelji se na standardu GB/T5454-1997.

$$LOI = (O_2) / [(O_2) + (N_2)] \times 100 \quad (1)$$

LOI - granični indeks kisika (%)

O₂ - brzina protoka kisika (L/min)

N₂ - brzina protoka dušika (L/min)

Stupanj inhibicije razvoja bakterija, odnosno antibakterijski stupanj izračuna se prema jednadžbi (2) i na temelju FZ/T 01021-1992 standarda.

$$R (\%) = A - B / A \times 100 \quad (2)$$

R - antibakterijski stupanj (%),

A - srednja količina razvoja kolonija bakterija slijepe probe (cfu/kom),

B - srednja količina razvoja kolonija bakterija antibakterijskog plastičnog uzorka (cfu/kom).

3. Rezultati i rasprava

3.1. Analiza sredstva protiv gorenja

Najčešći postupak provedbe metodologije odzivne površine je Box-Behnken dizajn [1] koji je prikladan za optimiranje eksperimenata s dva do pet faktora. U usporedbi s pojedinačnim faktorom ili ortogonalom, potreban je manji broj eksperimenata, kratak ciklus eksperimenta i velika preciznost postignute regresijske jednadžbe. Tako je moguće optimirati uvjete eksperimenta i ispitati utjecaj svake varijable i njezinih interakcija na vrijednost reakcije. Box-Behnken metoda upotrijebljena je u ovom eksperimentu. Određeni su granični indeksi kisika materijala kao reakcijska vrijednost i kvadratni matematički model, a prema tome model za optimiranje parametara i određivanje najboljih procesnih parametara [17, 18]. Faktori su maseni udio ljustaka kikirikija (A), maseni udio amonijevog polifosfata (B) i maseni udio sredstva protiv gorenja (C). Svaki faktor ima tri razine i vrijednost svake razine je područje od 45 do 55 %, 0 do 10 % odn. 10 do 20 %. Kodirajuće jednadžbe su (3), (4) i (5):

$$X_1 = \frac{2(A - 55)}{55 - 45} + 1 \quad (3)$$

$$X_2 = \frac{2(B - 10)}{10} + 1 \quad (4)$$

$$X_3 = \frac{2(C - 20)}{20 - 10} + 1 \quad (5)$$

Jednadžbe (3), (4) i (5) pokazuju da je $A = 45, 50, 55$ i $X_1 = -1, 0, 1$. $B = 0, 5, 10$, i $X_2 = -1, 0, 1$. $C = 10, 15, 20$ i $X_3 = -1, 0, 1$.

Prema načelu Box-Behnken dizajna, eksperimenti analize odzivne površine temelje se na 3 faktora, 3 razine i 13 eksperimentalnih točaka. Maseni udio ljustaka kikirikija, maseni udio sredstva protiv gorenja, maseni udio amonijevog polifosfata kao neovisne varijable, granični indeks kisika kao odzivna vrijednost. Eksperimentalni faktori i razine su prikazani u tab. 1

Tab.1 Box - Behnken eksperimentalni faktori i razine

Razina	Faktori		
	X ₁ Sadržaj ljustki kikirikija (%) A	X ₂ Sadržaj amonijevog fosfata (%) B	X ₃ Sadržaj sredstva protiv gorenja (%) C
-1	45	0	10
0	50	5	15
1	55	10	20

Tab.2 Box - Behnken eksperimentalni dizajn i rezultati

Br.	Sadržaj ljustki kikirikija (%) A	Sadržaj amonijevog fosfata (%) B	Sadržaj sredstva protiv gorenja (%) C	Granični indeks kisika (%)
1	0	1	1	31.88
2	0	0	0	32.92
3	1	-1	0	27.03
4	0	1	-1	30.45
5	1	1	0	29.49
6	-1	0	1	30.14
7	0	-1	-1	28.12
8	0	-1	1	28.76
9	1	0	-1	28.96
10	-1	-1	0	29.03
11	1	0	1	29.32
12	-1	0	-1	29.02
13	-1	1	0	30.06

Trinaest eksperimentalnih točaka može se podijeliti u dvije skupine. Analitička točka određena neovisnim varijablama X_1, X_2, X_3 ima 12 analitičkih točaka. Nulta točka, središnja točka može pomoći procijeniti grešku svakog eksperimenta. Dobivene vrijednosti graničnih indeksa kisika navedene su u tab.2.

Središnjom kombinacijom Box-Behnkenovog dizajna dobiven je regresijski model graničnog indeksa kisika:

$$Y = 32.92 - 0.43X_1 + 0.12X_2 + 0.44X_3 - 0.23X_{12} - 0.97X_{22} - 1.33X_{32} + 0.36X_1X_2 - 0.19X_1X_3 + 0.20X_2X_3 \quad (6)$$

Rezultati analiza varijance regresijske jednadžbe prikazani su u tab.3. Iz tab.3 uočava se da je regresijski model vrlo značajan ($P < 0.05$). $R^2 = 0.9687$, što znači da se model dobro uklapa u eksperiment.

Rezultat analize varijance također pokazuje da su varijable X_1, X_2, X_3 značajni faktori, a najznačajniji faktor je X_2 , tj. maseni udio amonijevog fosfata. Međusobno djelovanje između masenog udjela ljustki kikirikija i amonijevog polifosfata ima značajan utjecaj na odzivnu vrijednost. Tri faktora u kvadratnim funkcijama su vrlo značajna, zato je odnos između faktora i odzivne vrijednosti nelinearan. Da bi se potvrdile optimalne točke različitih faktora, izrade se parcijalne derivacije prvog reda za X_1, X_2, X_3 do Y i načini se da bude jednako nula. Tako su dobivene sljedeće tri jednadžbe (7):

$$\begin{aligned} -0.43 - 4.46X_1 + 0.36X_2 - 0.19X_3 &= 0 \\ 1.12 + 0.36X_1 - 3.58X_2 + 0.2X_3 &= 0 \\ 0.44 - 0.19X_1 + 0.2X_2 - 2.66X_3 &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

Rješavanjem grupe jednadžbi dobiveno je $X_1 = -0.108, X_2 = 0.121, X_3 = 0.164$, zatim su supstituirane u jed-

Tab.3 Analiza varijance graničnog indeksa kisika u regresijskoj jednadžbi

Stavke	Suma kvadrata	Stupanj slobode	Srednje kvadratno odstupanje	F	Prob > F
model	27.22	9	3.02	10.30	0.0403
X ₁	1.49	1	1.49	5.07	0.1098
X ₂	9.99	1	9.99	34.03	0.0100
X ₃	1.58	1	1.58	5.37	0.1034
X ₁₂	11.37	1	11.37	38.72	0.0084
X ₂₂	7.30	1	7.30	24.88	0.0155
X ₃₂	4.04	1	4.04	13.77	0.0340
X ₁ X ₂	0.51	1	0.51	1.74	0.2786
X ₁ X ₃	0.14	1	0.14	0.49	0.5336
X ₂ X ₃	0.16	1	0.16	0.53	0.5187
Ostaci	0.88	3	0.29		
Pogreška	28.10	12			
R ²	0.9687				
Adj R ²	0.8746				

nadžbe (3-5) te su dobiveni maseni udio ljoski kikirikija A = 49,46 %, maseni udio amonijevog polifosfata B = 4,395 % i maseni udio sredstva protiv gorenja C = 14,18 %.

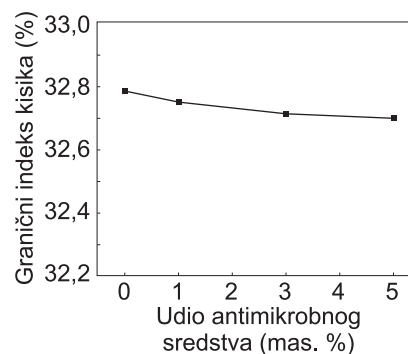
Iz tablice eksperimentalnog dizajna po Box-Behnken metodi zaključuje se da optimalni uvjeti nisu uključeni u 13 eksperimenata pa je proveden verifikacijski eksperiment za potvrđivanje rezultata kod masenog udjela ljoski kikirikija od 49,5 %, masenog udjela amonijevog polifosfata od 4,4 % i masenog udjela TPU sredstva protiv gorenja od 14,2 %. U tim uvjetima granični indeks kisika iznosio je

32,78 %. Da se potvrdi pouzdanost rezultata, oni su uvršteni u regresijsku jednadžbu i dobivena je odzivna vrijednost graničnog indeksa kisika 32,81 % koja se načelno podudara s teoretskim predviđanjima. Primjena predloženog modela može također predvidjeti svojstva otpornosti na gorenje materijala.

3.2. Analiza antibakterijskih svojstava

3.2.1. Faktorska analiza eksperimentalnih rezultata

Dadano je 1, 3 i 5 % antimikrobnog sredstva u materijal za ispunu kako bi



Sl. 1 Utjecaj udjela antimikrobnog sredstva na svojstva materijala na gorenje

se ispitao utjecaj sadržaja antimikrobnog sredstva na učinak sredstva protiv gorenja, a rezultat ispitivanja prikazan je na sl. 1.

Na sl. 1 prikazano je da je utjecaj antimikrobnog sredstva od viskera tetraigličastih ZnO na učinak sredstva protiv gorenja zanemariv. Budući da antimikrobno sredstvo od viskera tetraigličastih ZnO ima jedinstvenu tri-dimenzionalnu strukturu, kut svake iglice je 109,29° što je slično tetraedru i ima dobru kemijsku stabilnost. Tako se može dispergirati u materijalima. Antibakterijsko sredstvo Zn²⁺ u tetraigličastim ZnO ne prodire samo kroz membranu bakterija u stanice i stanice gube svoju sposobnost diobe, već također oštećuju mikrobnu transmisiju i dišni sustav.

Tab.4 Rezultati ortogonalnog eksperimenta kompozita od ljosaka kikirikija/TPU sredstva protiv gorenja i antibakterijskog sredstva

Br.	Sadržaj antimikrobnog sredstva (%) A	Temperatura vrućeg prešanja (°C) B	Pritisak vrućeg prešanja (MPa) C	Vrijeme vrućeg prešanja (min) D	Stupanj inhibicije <i>S. aureus</i> (%)	Stupanj inhibicije <i>E. coli</i> (%)	Stupanj inhibicije <i>Salmonelle</i> (%)
1	1	160	10	5	74.32	73.32	70.17
2	1	170	14	10	75.96	75.48	73.52
3	1	180	12	15	73.52	74.77	71.89
4	3	160	14	15	83.94	84.62	82.64
5	3	170	12	5	86.02	86.63	84.76
6	3	180	10	10	84.06	84.67	81.27
7	5	160	14	10	93.96	94.27	90.21
8	5	170	10	15	95.97	96.72	92.03
9	5	180	12	5	95.55	96.21	91.96

Tab.5 Analiza područja ortogonalnog eksperimenta

Br.	Sadržaj antibakterijskog sredstva (%) A	Temperatura vrućeg prešanja (°C) B	Pritisak vrućeg prešanja (MPa) C	Vrijeme vrućeg prešanja (min) D
Srednji stupanj inhibicije <i>S. aureus</i>				
t1	74.600	84.073	84.783	85.297
t2	84.673	85.983	85.150	84.660
t3	95.160	84.377	84.500	84.477
R	20.560	1.910	0.650	0.820
Optimalna razina	A3	B2	C2	D1
Redoslijed	A > B > D > C			
Srednji stupanj inhibicije <i>E. coli</i>				
t1	74.523	84.070	84.903	85.387
t2	85.307	86.277	85.437	84.807
t3	95.733	85.217	85.233	85.370
R	21.210	2.207	0.534	0.580
Optimalna razina	A3	B2	C2	D1
Redoslijed	A > B > D > C			
Srednji stupanj inhibicije <i>Salmonelle</i>				
t1	71.860	81.007	81.157	82.297
t2	82.890	83.437	82.707	81.677
t3	81.400	81.707	82.287	82.187
R	19.540	2.430	1.550	0.630
Optimalna razina	A3	B2	C3	D1
Redoslijed	A > B > C > D			

3.2.2. Analiza rezultata ortogonalnog eksperimenta

U tab.4 navedeni su maseni udio antibakterijskog sredstva, temperatura vrućeg prešanja, pritisak vrućeg prešanja, vrijeme vrućeg prešanja kao faktor koristeći eksperiment dizajna L_9 (3⁴) ortogonalnog niza i rezultati ortogonalnog eksperimenta. Rezultati analize su prikazani u tab.5.

Iz tab.6 se zaključuje da je maseni udio *S. aureus* i *E. coli* prvi faktor koji utječe na antibakterijski stupanj, a temperatura vrućeg prešanja je drugi faktor, vrijeme vrućeg prešanja je treći faktor, a pritisak vrućeg prešanja zadnji faktor. Prvi faktor koji utječe na antibakterijski stupanj zaštite od *Salmonelle* je maseni udio antibakterijskog sredstva, drugi faktor je temperatura vrućeg prešanja, treći faktor je pritisak vrućeg prešanja i zadnji je vrijeme vrućeg prešanja. Kod 3 % antibakterijskog sredstva viskera tetra igličastih ZnO, pritiska vrućeg prešanja 12 MPa, temperature

Tab.6 Rezultati analize varijance učinka antibakterijskog sredstva na *S. aureus*

Izvori varijacije	Suma kvadratnih odstupanja S	Stupnjevi slobode f	S/f	F	Očitost
A	634.156	2	3.950	3.110	*
B	6.321	2	0.039		
C	0.637	2	0.004		
D	1.111	2	0.007		
Ukupno	642.22	8			

Tab.7 Rezultati analize varijance antibakterijskog sredstva na *E. coli*

Izvori varijance	Suma kvadratnih odstupanja S	Stupnjevi slobode f	S/f	F	Očitost
A	674.860	2	3.951	3.110	*
B	7.308	2	0.043		
C	0.432	2	0.003		
D	0.654	2	0.004		
Ukupno	683.25	8			

vrućeg prešanja 170 °C, vremena vrućeg prešanja 5 min materijal ima najbolju antibakterijsku karakteristiku prema *E.coli*. Kod 3 % antibakte-

rijskog sredstva, pritiska vrućeg prešanja 14 MPa, temperature vrućeg prešanja 170 °C, vremena vrućeg prešanja 5 min materijal ima najbolji

Tab.8 Rezultati analiza varijance antibakterijskog učinka na *salmonelu*

Izvori varijance	Zbroj kvadratnih odstupanja	Stupnjevi slobode f	S/f	F	Očitost
A	575.893	2	3.906	3.110	*
B	9.388	2	0.064		
C	3.856	2	0.026		
D	0.679	2	0.005		
Ukupno	589.82	8			

antibakterijski učinak na *Salmonellu* Budući da C_2 i C_3 nemaju različit utjecaj na antibakterijski učinak na *Salmonellu*, zbog uštede energije optimalni procesni uvjet je 3 % antibakterijskog sredstva, pritisak vrućeg prešanja 12 MPa, temperatura vrućeg prešanja 170 °C, vrijeme vrućeg prešanja 5 min. Kod antibakterijskog stupnja zaštitnog učinka na *S. aureus*, *E. coli* i *Salmonelle* je 96,03, 96,98 odn. 92,33%.

Da bi se provjerili rezultati analize područja u tab. 5, provedena je analiza varijance ortogonalnog eksperimenta i rezultati su navedeni u tab. 6 do 8.

Iz tri tablice može se zaključiti da je $F_A > F_{0,10}(2,2) = 3.11$ na razini sadržaja antibakterijskog sredstva od 0,10 glavni utjecajni faktor preživaljavanja za stupanj zaštite od *S. aureus*, *E. coli* i *Salmonelle*.

4. Zaključak

U ovom radu glavni faktori koji utječu na svojstva protiv gorenja i regresijski model graničnog indeksa kisika dobiveni su analizom odzivne površine.

Rješavanjem regresijske jednadžbe dobiven je optimalni procesni uvjet, 49 mas. % ljusaka kikirikija, 4,4 mas. % amonijevog polifosfata, 14,2 mas. % sredstva protiv gorenja. U tim uvjetima granični indeks kisika materijala je 32,78 %.

Optimalna antibakterijska svojstva dobivena su uz jedanke prethodno navedene vrijedosti te uz 3 mas.% antibakterijskog sredstva. Pritom su postignuti antibakterijski učinci od 96,03% za *S. aureus*, 96,98% za *E. coli* i 92,33% za *Salmonellu*.

Materijali sa savršenim svojstvom otpornosti i graničnog indeksa kisika od 32,7% dobiveni su uz temperaturu vrućeg prešanja od 170 °C, pritisak prešanja 12 MPa i vremena od 5 minuta.

U ovom radu opisana je upotreba otpadnih ljusaka kikirikija za izradu punila. Proizvod ima malu površinsku masu, dobru otpornost itd. S jedne strane, može dobro iskoristiti otpadne ljuske kikirikija i proširiti njihovu primjenu; s druge strane, može smanjiti onečišćenje okoliša koje nastaje zbog TPU, pa ima dobre ekonomske koristi i tržišni potencijal.

(Preveo: M. Horvatić)

Autori zahvaljuju na financijskoj pomoći putem projekta Education Department of the Government of Liaoning Province (LJQ2012047).

Literatura:

- [1] Zhou R.B.: "Processing technology of peanut", Chemical Industry Press, Beijing 2003)
- [2] Lightsey G.R., A.L. Hines, D.W. Arnold: Fillers from peanut hulls-better than wood, *Plastics Engineering J.* 31 (1975) 40-45
- [3] Sanadi A.R., S.V. Prasad, P.K. Rohatgi: Natural fibers and agro-wastes as fillers and reinforcements in polymer composites, *Scientific and Industrial Research J.* 44 (2008) 437-442
- [4] Mehmet A., T. Ayhan: Utilizing peanut husk in the manufacture of medium-density fiberboards, *Bioresource Technology, J.* 99 (2008) 5590-5594
- [5] Raj R.G., B.V. Kokta, J.D. Nizio: Mixing and molding conditions effect on mechanical properties of

- [6] polyethylene-nut shell flour composites, *Plastics J.* 17 (1992) 75-82
- [6] Nishikawa Y., N. Nagase, K. Fukushima: Application of peanut hull as filler for plastics, *Journal of Environment and Engineering J.* (2009) 4, 124-134
- [7] M.D. Marger, J.R. Saier: A major superfamily of transmembrane facilitators that catalyze uniport, symport and antiport, *Trends Biochem Sci J.* 18 (1993) 1041-1053
- [8] Galli E.: Natural organic fillers, *Plastics compounding J.* 5 (1990) 103-111
- [9] Fang J.J.: Peanut shell powder - new plastic filler *Chemistry World J.* 1 (1984) 24-26
- [10] Huang Z.G.: Peanut shell powder/polypropylene composites, *Modern Plastics Processing and Applications J.* 17 (2005) 30-32
- [11] Zhang B., B. Jiang, S.H. Xu: Waste plastic/wood fiber composites production technology and equipment, *Plastics J.* 31 (2002) 15-19
- [12] He F.: Research of Wood flour filled polypropylene sheet and its use in the car, *Materials and Technology J.* 6 (2002) 43-44
- [13] Zhao Y.P., M.J. Liu, H. Zhang: Plastic decorative material, *Modern Plastics Processing and Applications J.* 14 (2002) 54-56
- [14] Su M.Y.: Wood cellulose and synthetic polymer composites research progress, *Forest Products Chemistry and Industry J.* 15 (1995) 69-75
- [15] Liu W.P., S.S. Yao, X.L. Chen: Mechanical properties impact factors of polypropylene-based wood-plastic composites, *Modern Plastics Processing and Applications J.* 18 (2006) 19-22
- [16] Wang R.G.: Design and Analysis of Experiments, China Statistics Press, 1998
- [17] Wang F., G. Cheng: Response surface methodology theory and application, Central University for Nationalities (Natural Science Edition) *J.* 14 (2005) 236-239
- [18] Lin X.X., M. Zhang, L.S. Yan: Application of Response surface methodology on fiber material pretreatment, *Chemical Engineering J.* 27 (2008) 130-133

SUMMARY

A novel household fill material fabricated from waste peanut shells and thermoplastic polyurethane with flame retardant and antibacterial functions

L. Lv, Ch. Wei, Y. Cui, X. Wang, X. Wang

Large amounts of peanut shells were abandoned each year in China and the abandoned peanut shells were subjected to incineration or landfill, which not only polluted environment, but also wasted resources. So, a household fill material with flame retardant and antibacterial functions was fabricated with abandoned peanut shell and discarded thermoplastic polyurethane by plasticizing, blending and hot pressing. The main factors that affect the flame retardant performance and the regression model of limiting oxygen index were obtained by response surface analysis. The regression model helped to predict materials flame retardant ability and achieve the optimal preparation condition, which as follows: the peanut shell mass fraction 49.5 %, ammonium polyphosphate mass fraction 4.4 %, Thermoplastic polyurethanes (TPU) flame retardants mass fraction 14.2 %, under these conditions, the limiting oxygen index of materials was 32.78 %. While after added 3wt% Tetra-needle like ZnO whiskers at the same condition, the limiting oxygen index was 32.7 %, and the antimicrobial ratio of *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Salmonella* reached 96.03, 96.98 and 92.33 % respectively.

Key words: abandoned peanut shells, thermoplastic polyurethanes, household fill material, flame-retardant, antibacterial functions

School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University,

Dalian, P.R. China

e-mail: lvlh@dlpu.edu.cn

Received May 22, 2014

Ein neues, aus Haushaltsabfällen von Erdnusschalen hergestelltes Flammenschutzmittel und antibakterielles Verfüllmaterial

Große Mengen von Erdnusschalen wurden jedes Jahr in China weggeworfen und die weggeworfenen Erdnusschalen wurden zur Verbrennung oder Deposition ausgesetzt, die nicht nur Umwelt verschmutzten, sondern auch Verschwendung von Ressourcen bedeuteten. So wurde ein Haushalts-Vertüllmaterial mit flammhemmenden und antibakteriellen Funktionen aus weggeworfenen Erdnusschalen und weggeworfenem thermoplastischem Polyurethan durch Plastifizieren, Mischen und Heißpressen hergestellt. Die wichtigsten Faktoren, die die flammhemmende Leistungsfähigkeit und das Regressionsmodell des Grenz-Sauerstoff-Index beeinflussen, wurden durch die Analyse der Reaktionsoberfläche erhalten. Das Regressionsmodell half, Materialien mit flammhemmender Fähigkeit vorherzusagen und optimale Herstellungsbedingungen zu erreichen: Massenanteil an Erdnusschalen 49.5 %, Massenanteil an Ammoniumpolyphosphat 4.4 %, Massenanteil an thermoplastischem Polyurethane (TPU) Flammenschutzmittel 14,2 %, unter diesen Bedingungen war der Grenz-Sauerstoff-Index von Materialien 32.78 %. Nach hinzugefügtem 3 % tetra-nadelförmige ZnO Einkristalle betrug der Grenz-Sauerstoff-Index unter der gleichen Bedingung 32,7% und das antimikrobielle Verhältnis von *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* und *Salmonella* erreichte 96.03, 96.98 bzw. 92.33 %.