

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Bílkovinná vlákna II **KERATIN & LANOLIN** **FIBROIN**

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

POLYMER INSTITUTE BRNO

spol. s r.o.

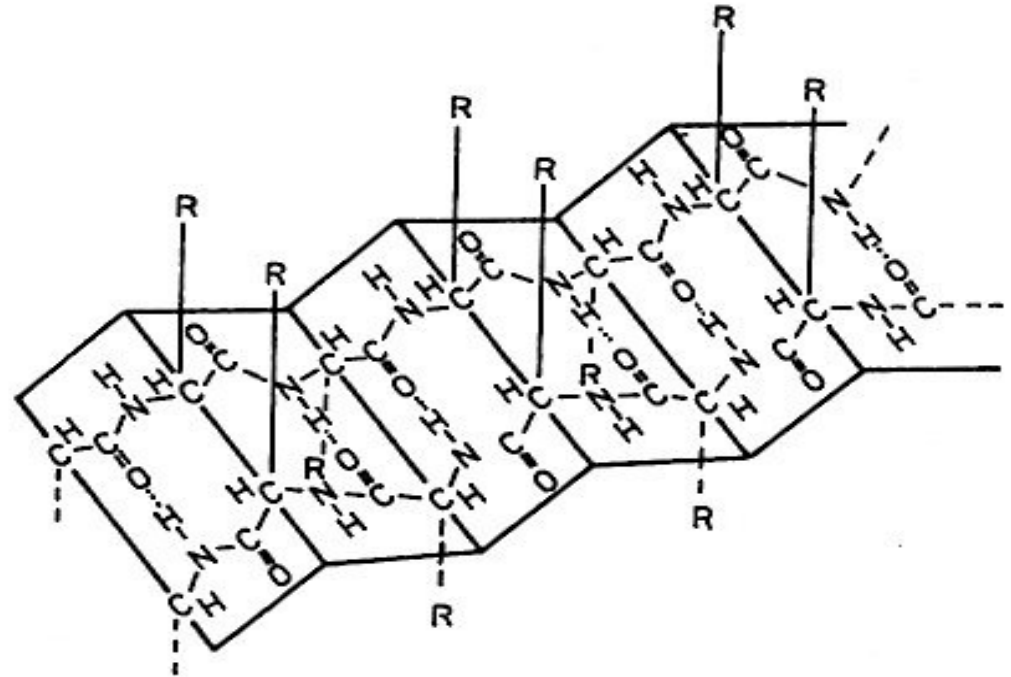
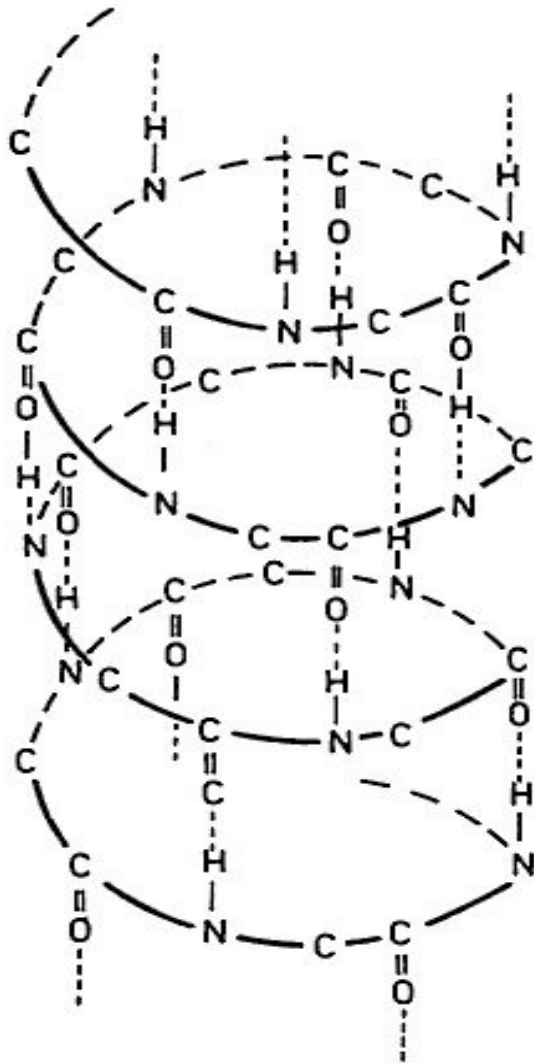
- Ing. J. Dvořáková: **PŘÍRODNÍ POLYMERY**, VŠCHT Praha, Katedra polymerů, skripta 1990
- J. Zelinger, V. Heidingsfeld, P. Kotlík, E. Šimůnková: **Chemie v práci konzervátora a restaurátora**, ACADEMIA Praha 1987,
- A. Blažej, V. Szilvová: **Prírodné a syntetické polymery**, SVŠT Bratislava, skripta 1985
- A. Blažej a kol.: **Štruktúra a vlastnosti vláknitých bielkovín,**
- A. Blažej a kol.: **Technologie kůže a kožešin**
- V. Hladík a kol.: **Textilní vlákna, SNTL Praha 1967**

1. Keratin

2. Lanolin

3. Fibroin

SEKUNDÁRNÍ STRUKTURA proteinů II



Obr. 6.4 Struktura složených listů bílkovin

◀ Obr. 6.3 α -Šroubovice (α -helix) bílkovin

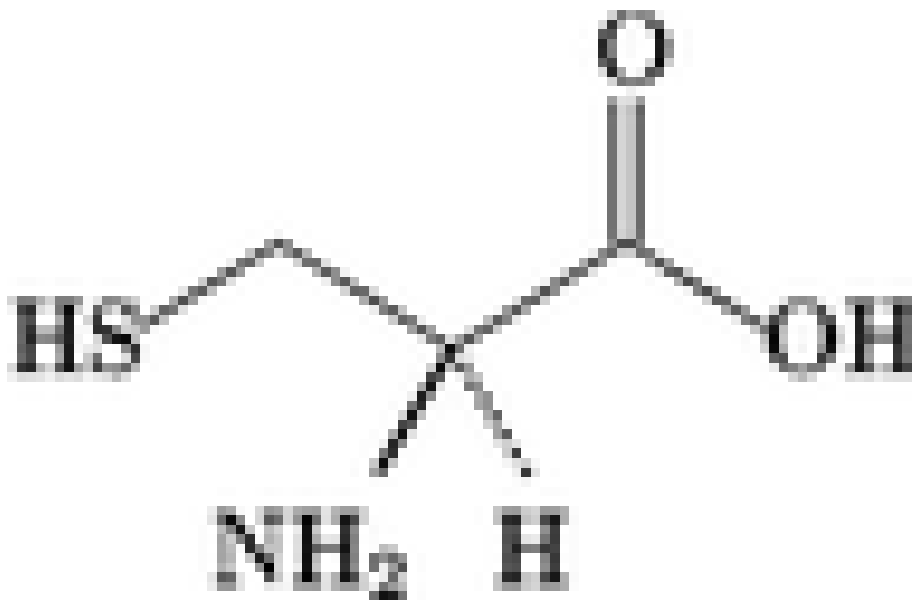
2. Keratin

Kde se vyskytuje KERATIN?

- **ÚTVARY NA KŮŽI** - chlupy, vlasy, peří, srst, štětiny
- **ZAKONČENÍ PRSTŮ A KONČETIN** – nehty, kopyta
- **ÚTVARY Z ROHOVINY** – rohy
- **VRCHNÍ VRSTVA KŮŽE**- pokožka (rohovinová vrstva)

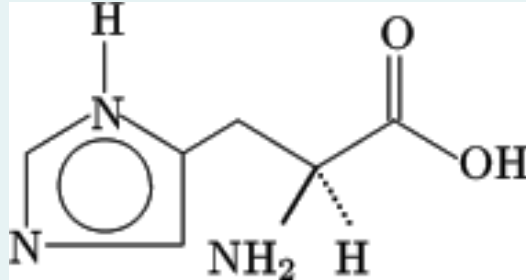
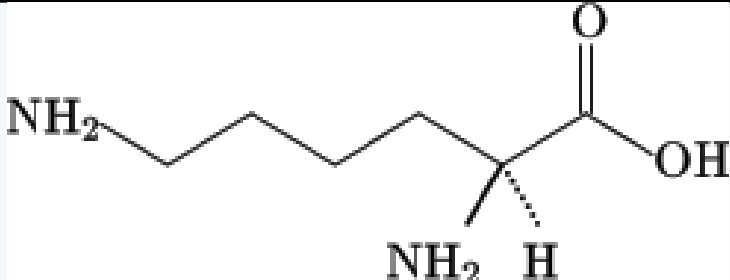
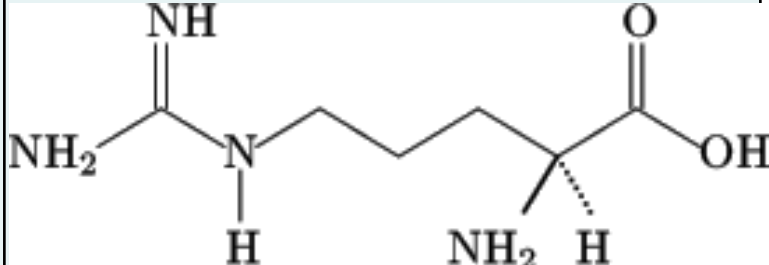
Čím se vyznačuje KERATIN 1

- Bílkovinné řetězce jsou SÍŤOVANÉ přes SULFIDICKÉ MŮSTKY (-S-S-) vytvořené přes –SH skupiny CYSTEINU



Čím se vyznačuje KERATIN 2

- POMĚR (přibližný) TŘÍ AMONIKYSELIN

AMINOKYSELINA	PODÍL	VZOREC
HISTIDIN	1	 <p>The chemical structure of Histidine shows an imidazole ring attached to a side chain. The side chain consists of a methylene group (-CH2-) connected to a chiral carbon atom. This chiral carbon is bonded to a hydrogen atom (H) with a dashed bond, an amino group (-NH2) with a wedged bond, and a carboxyl group (-COOH). The imidazole ring has a hydrogen atom (H) attached to the nitrogen at the top position.</p>
LYZIN	4	 <p>The chemical structure of Lysine features a long, straight aliphatic side chain. The side chain starts with a primary amino group (-NH2) at the end, followed by four methylene groups (-CH2-CH2-CH2-CH2-), and then a chiral carbon atom. This chiral carbon is bonded to a hydrogen atom (H) with a dashed bond, an amino group (-NH2) with a wedged bond, and a carboxyl group (-COOH).</p>
ARGININ	12	 <p>The chemical structure of Arginine has a side chain that includes a guanidino group. The side chain starts with a primary amino group (-NH2) attached to a carbon atom that is double-bonded to an NH group and single-bonded to a nitrogen atom. This nitrogen atom is further bonded to a hydrogen atom (H) and a methylene group (-CH2-). The methylene group is part of a four-carbon chain that ends at a chiral carbon atom. This chiral carbon is bonded to a hydrogen atom (H) with a dashed bond, an amino group (-NH2) with a wedged bond, and a carboxyl group (-COOH).</p>

Čím se vyznačuje KERATIN 4

- **NEROZPUTNÝ VE VODĚ**
- **ODOLÁVÁ ZŘEDĚNÝM KYSELINÁM**
- **NEODOLÁVÁ LOUHŮM > čištění štětců
v louhu sodném vyžaduje opatrnost,
používat jen na syntetické vlasce!**
- **Nejdůležitějším keratinovým
vláknem je OVČÍ VLNA**

Čím se vyznačuje KERATIN 5

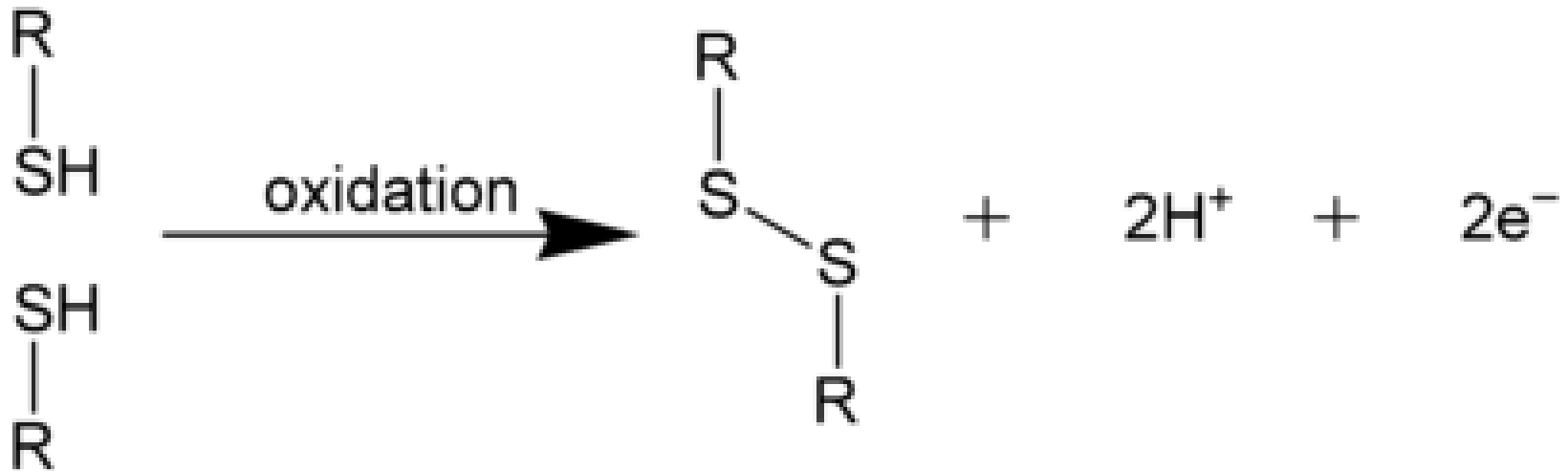
Tabuľka 12.1. Aminokyselinové zloženie (%) keratínu pokožky, ľudských vlasov, hovädzej rohoviny, slepačieho peria a bravčových štetín (Bowesová a Elliot, 1957)

Aminokyselina	Pokožka %	Vlasy %	Rohovina %	Perie %	Štetiny %
Glycín	10,36	4,1—4,2	9,6	7,2	
Alanín	4,32	2,8	2,5	5,4	
Valín	3,34	5,9	5,5	5,8	5,9 8
Leucín	8,33	6,4—8,3	8,3	7,4—8,0	8,3 6
Izoleucín	3,31	4,7—4,8	4,8	5,3—6,0	4,7 9
Fenylalanín	3,99	2,4—3,6	4,0	4,7—5,3	2,7 1 2
Tyrozín	4,7	2,2—3,0	5,6	2,0—2,2	3,5 4 2
Tryptofán	0,95	0,4—1,3	0,7	0,7	
Serín	11,51	7,6—10,6	6,1	4,4—4,8	
Treonín	4,33	7,0—8,5	6,1	4,4—4,8	6,3 7
Cystín	1,54	16,6—18,0	15,7	6,8—8,2	14,4 4
Metionín	1,64	0,7—1,0	2,2	0,4—0,5	0,5 14
Prolín	2,73	4,3—9,6	8,2	8,8—10,0	9,6 4
Arginín	5,65	8,9—10,8	10,7	6,5—7,5	10,9 3
Histidín	1,62	0,6—1,2	1,1	0,7	1,1 13
Lyzín	5,2	1,9—3,1	3,6	1,7	3,8 10
Kyselina asparágová	9,49	3,9—7,7	7,9	5,8—7,5	8,9 5
Kyselina glutámová	15,3	13,6—14,2	13,8	9,7	17,9 1
Amidový N	0,9	1,17	1,14	1,09	
Celkový N	19,6	15,5—16,9	16,9	16,2	
Celková síra	0,77	3,0—4,0	5,2	3,9	

Složení
KERATINU je
tedy různé
pro různé
útvary I PRO
RŮZNÉ
ŽIVOČICHY
(NENÍ V TÉTO
TABULCE)

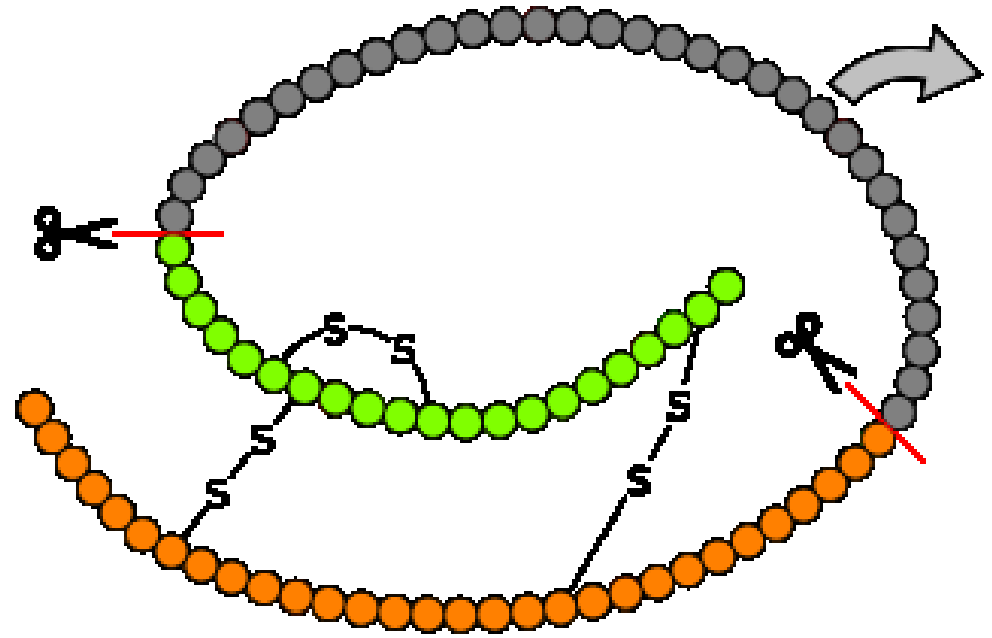
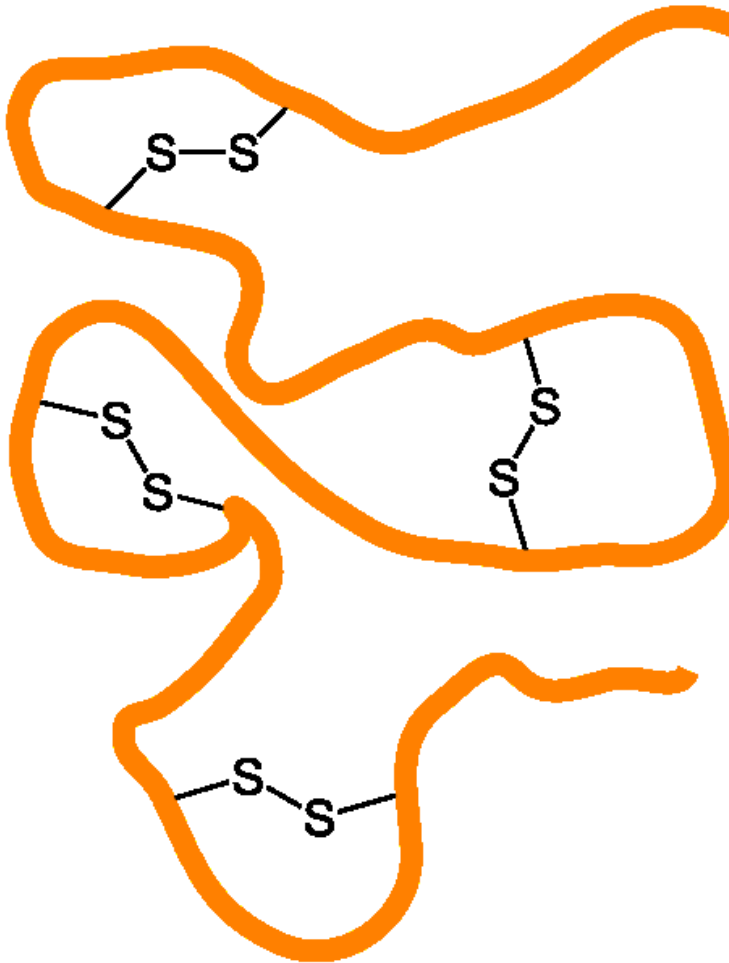
Čím se vyznačuje KERATIN 6

- Schopnost vytvářet propojení mezi vlákny chemickou vazbou > obdoba síťování KAUČUK > PRYŽ nebo KŮŽE > USEŇ



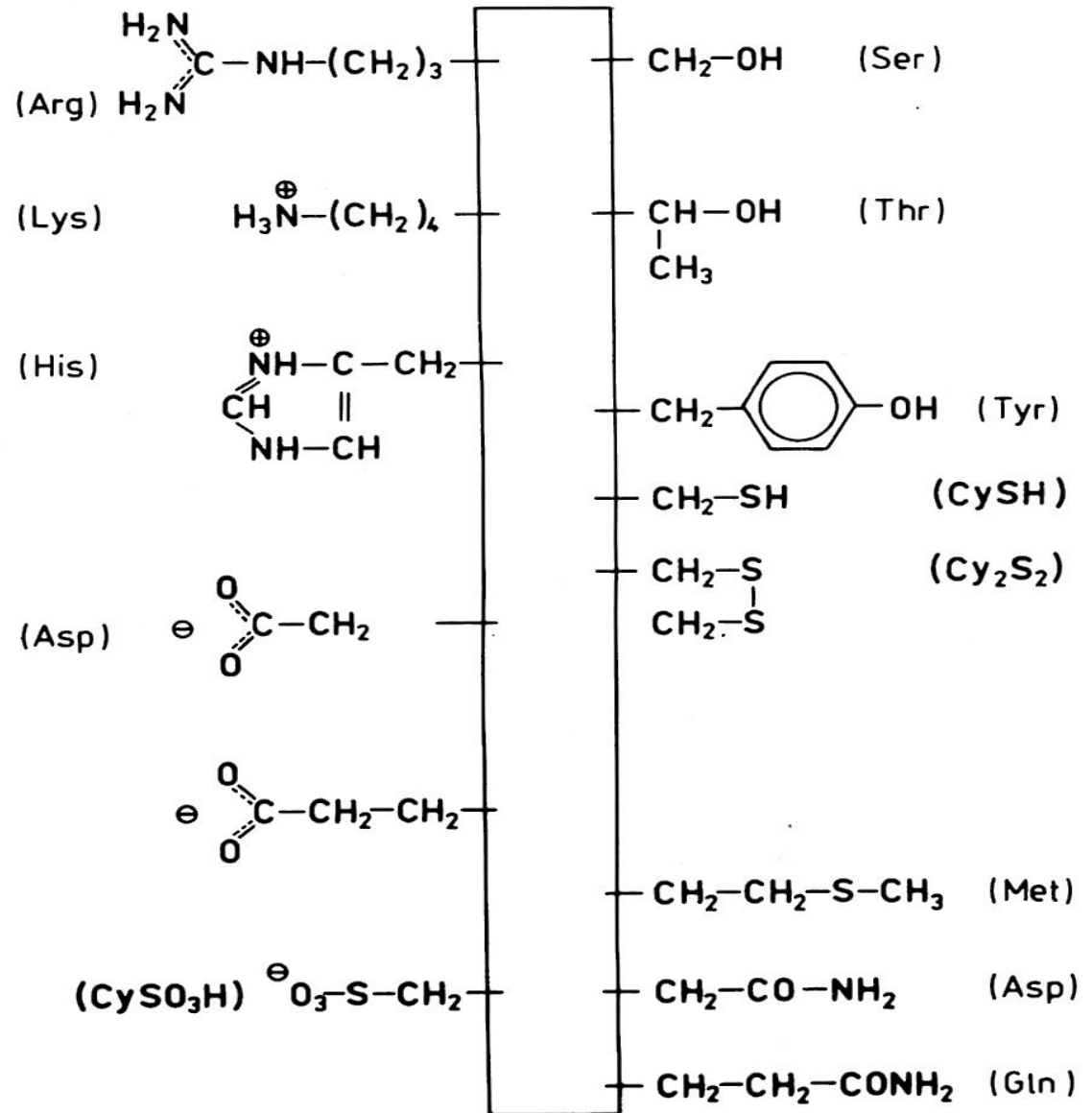
Dva cysteiny > jeden CISTIN

Čím se vyznačuje KERATIN 7



Čím se vyznačuje KERATIN 8

KERATIN
je tedy
chemicky
značně
reaktivní
vlákno



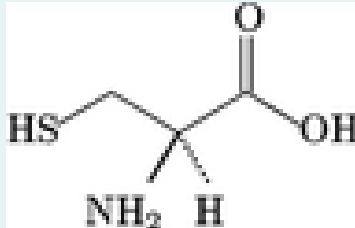

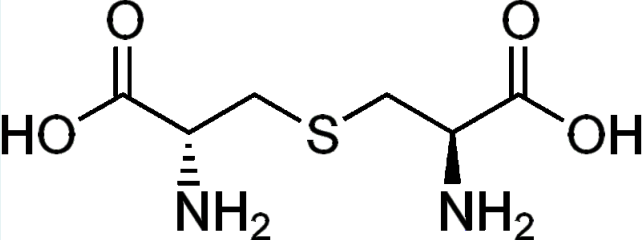
Obr. 12.4. Reaktivní místa postranních řezcov AMK v keratíně.

Čím se vyznačuje KERATIN 9

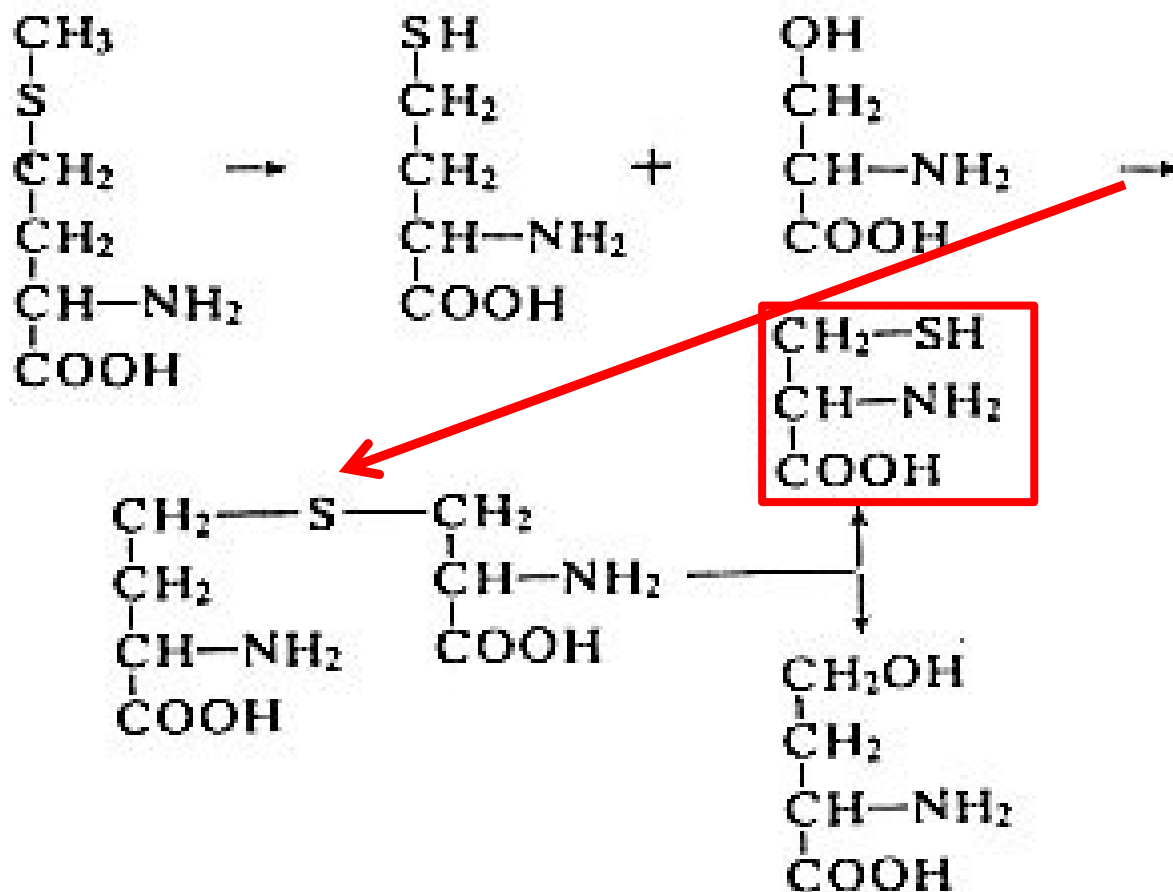
Tabuľka 12.4. Skupinové rozdelenie AMK v keratíne vlny

Skupina AMK	Aminokyselina	Obsah AMK μ mol/g vlny
Katiónová	arginín	570
	lyzín	228
	histidín	66
Aniónová	kyselina asparágová	772
	kyselina glutámová	
Alkoholový hydroxyl	serín	888
	treonín	528
Fenolový hydroxyl	tyrozín	300
Síra	cystein	24
	cystín	500
	metionín	29
	kyselina cysteinsulfónová	15
Polárne	asparagín	822
	glutamin	
Hydrofóbnne (vrátane glycinu)	alanín	438
	valín	487
	leucin	643
	izoleucín	275
	prolín	570
	fenylalanín	239
	tryptofán	32
	glycín	749

Čím se vyznačuje KERATIN 10

AMINOKYSELINA	VZOREC
Cistein	
Cistin	Vzniká až reakcí dvou molekul cisteinu intermolekulárně nebo intramolekulárně
Methionin	
Kyselina cysteinsulfonová	Vzniká až reakcí (OXIDACÍ) -S-S- můstku (vazby) v cistinu
Lanthionin (dva ALANINY vázané přes -S-)	

Biosyntéza CYSTEINU



Obr. 12.5. Biosyntéza cysteinu tzv. cystationovým mechanismem.

Přeměny disulfidického můstku v KERATINU inter > INTRA

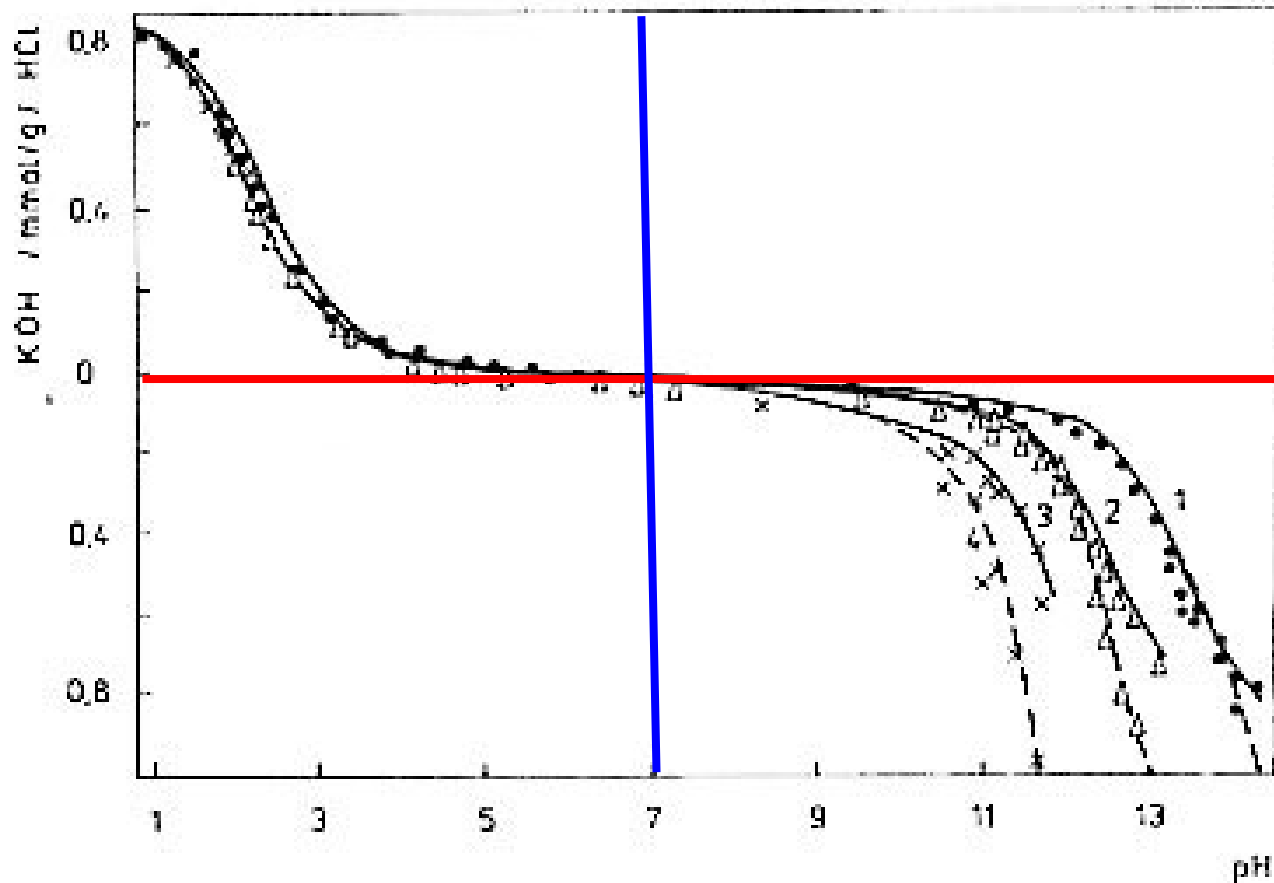


Proč mokrá vlna asi hřeje?

Tabuľka 12.9. Hodnoty hydratačných tepiel pri 20 °C pri interakcii s vodou a hodnoty interakčných tepiel vlny s alkoholmi (Kozłowski a Balcerzyk 1969)

Činidlo	Mólový objem pri 20 °C [v]	Hydratačné teplo J/g
Voda	30,0	100
Metanol	67,1	91
Etanol	96,9	54
n-Propanol	124,0	—
n-Butanol	290,1	—
Kyselina octová	95,0	119

Sorpční vlastnosti KERATINU

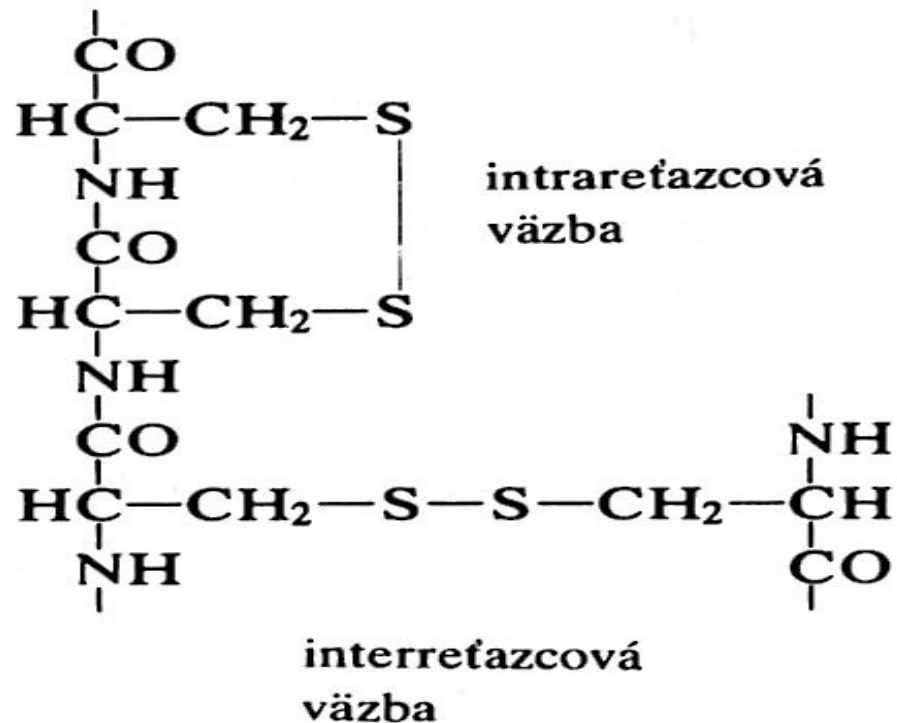


Obr. 12.14. Interakcia vlny s roztokmi HCl a KOH (mmol/g) v závislosti od pH: 1 — pri 0 °C, 2 — pri 25 °C, 3 — 40 °C a 4 — 50 °C.

Reaktivita KERATINU 1

- Je založena na reakcích CYSTEINU

Cystín sa môže viazať interreťazcovo a intrareťazcovo :



Dva cysteiny > jeden CISTIN

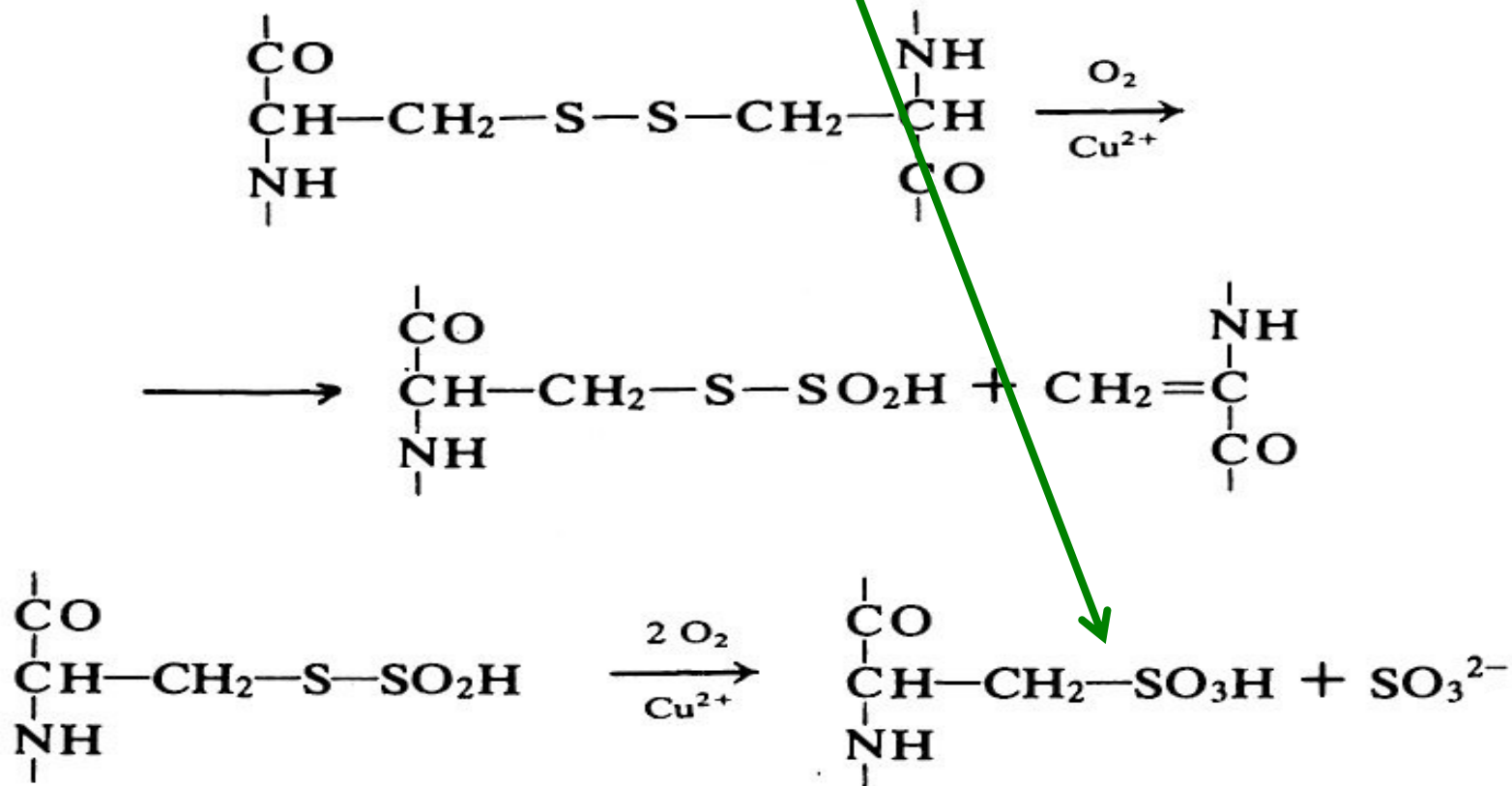
Reaktivita KERATINU 2

PROBÍHÁ HLAVNĚ NA DISULFIDICKÉM MŮSTKU

- **Hydrolýza disulfidické vazby**
- **Oxidace**
- **Redukce**

Reaktivita KERATINU 3

Kyselina cysteinsulfonová vzniká až reakcí (OXIDACÍ) –S-S- můstku (vazby) v cistinu



Čtyři frakce v KERATINU

Rozdělení cystinu ve vlně na čtyři frakce podle reaktivity cystinu

Sledováním reakce vlny s alkáliemi, kyselým siřičitanem, formaldehydem a kyselinou tioglykolovou bylo zjištěno, že cystin ve vlně lze rozdělit na dva hlavní podíly (A + B) a (C + D) a čtyři podíly vedlejší (A, B, C, D). Různé chování jednotlivých podílů cystinu se vysvětluje tím, že cystin je ve vlně vázán s různými aminokyselinami, které mají různé boční skupiny. Tak reaktivnější podíl (A + B) je buď blízko, nebo je obklopen polárními bočními skupinami, kdežto méně reaktivní podíl (C + D) je spojen s nepolárními bočními skupinami.

12.17 Tvorba nových příčných vazeb

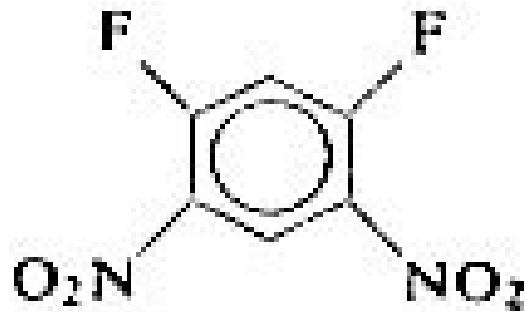
Až na malé výjimky se vlna liší od jiných textilních vláken tím, že obsahuje kovalentní příčné vazby, které spojují hlavní peptidické vazby řetězce. Následkem příčných vazeb je vlna nerozpustná v polárních rozpouštědlech, má omezenou bobtnavost a relativně vysokou pevnost zamokra. Tyto vlastnosti mohou být změněny rozštěpením disulfidických vazeb; tím se např. sníží pevnost zamokra úměrně s počtem rozštěpených příčných vazeb. Proto se již dlouho soustřeďuje pozornost na utvoření nových příčných vazeb ve vlně, které by byly odolnější než vazby disulfidické.

Utvoření nových příčných vazeb ve vlně má nejen význam vědecký, nýbrž i praktický. Tak např. utvořením nových příčných vazeb dochází k snížení plstivosti vlny následkem snížení elasticity a vzroste odolnost vůči alkáliím a molům, neboť cystinové vazby se lehce štěpí jak alkáliemi, tak i moly.

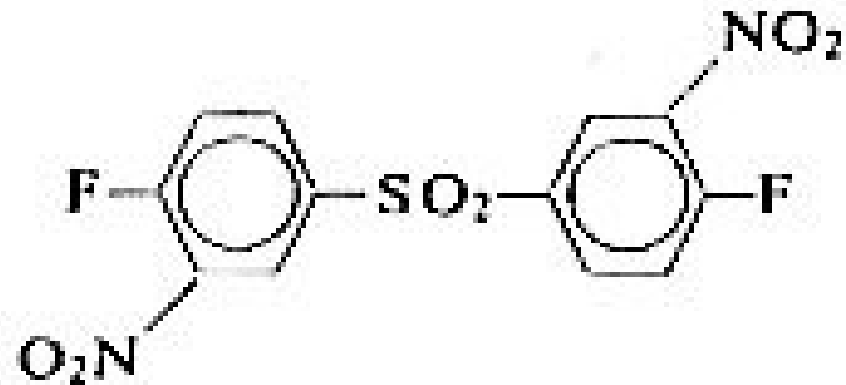
Příčné vazby se zvětšenou chemickou odolností mohou být vytvořeny ve vlně rozštěpením disulfidických vazeb a jejich záměnou za stálejší příčné vazby nebo reakcí s polyfunkčními sloučeninami, které se mohou spojit s reaktivními aminogrupami, imidoskupinami, karboxylovými nebo fenolickými bočními skupinami.

Sít'ování KERATINU 1

Sít'ovací činidla

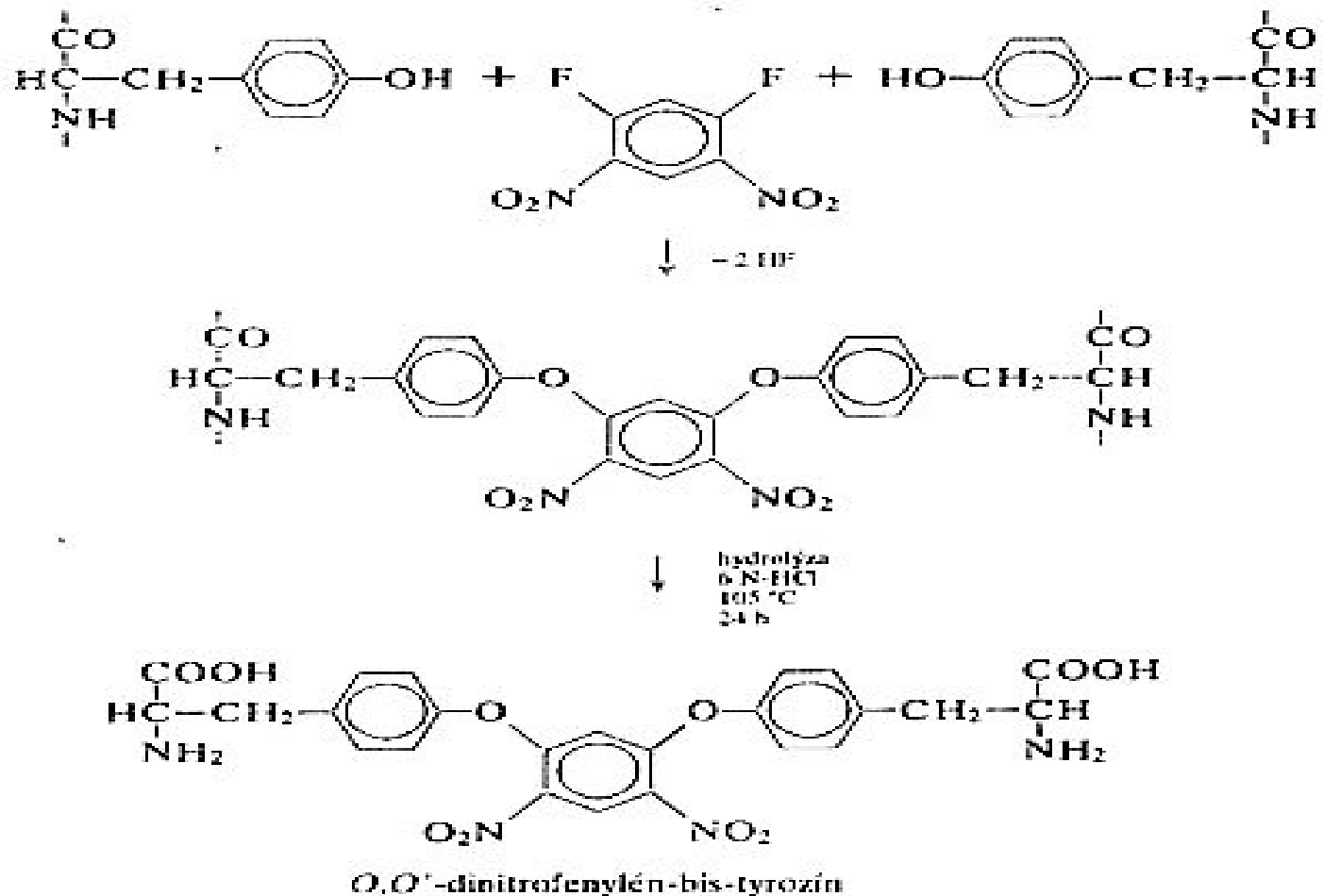


FFDNB



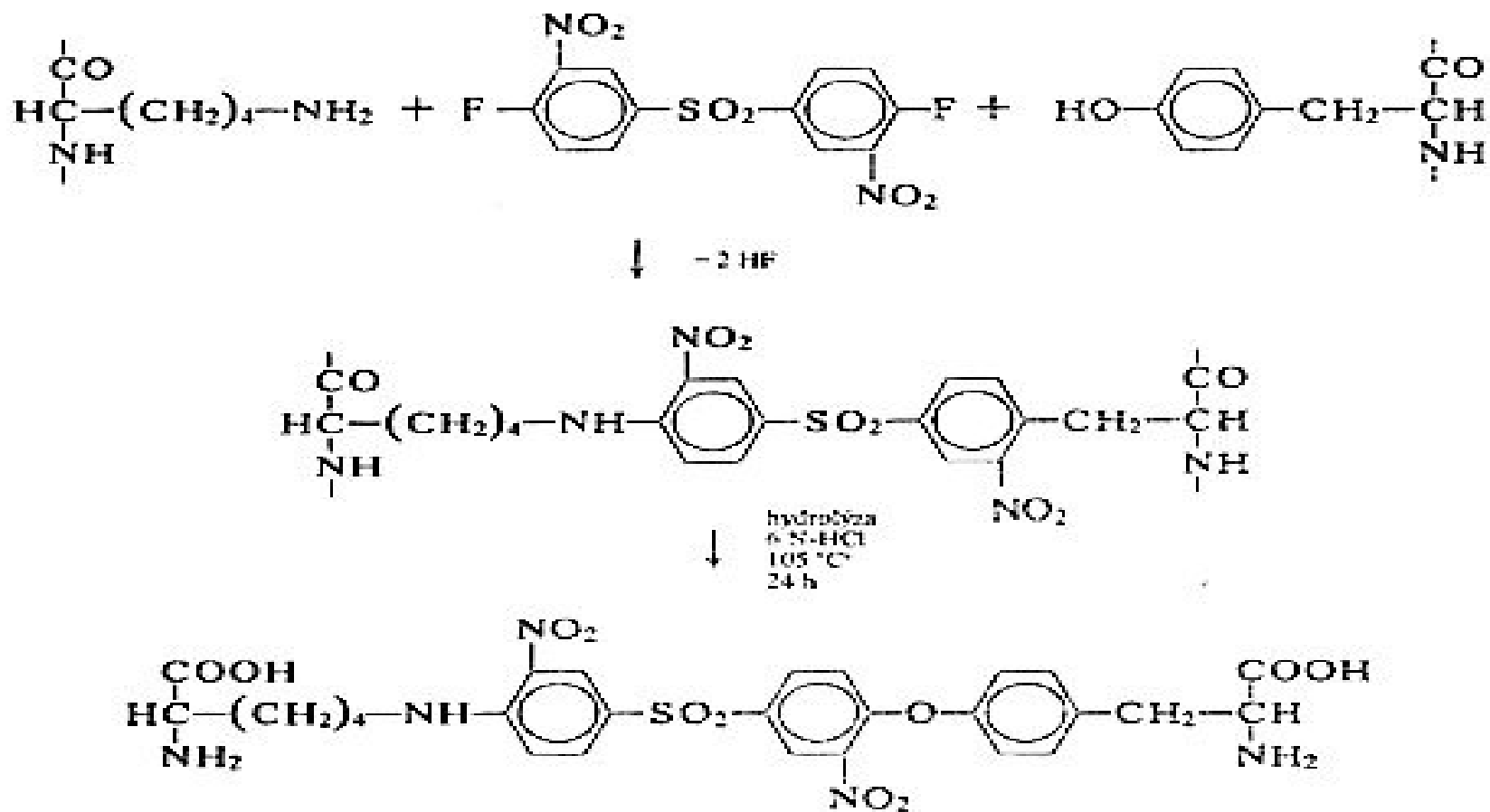
FF-sulfón

Sít'ování KERATINU 2



Obr. 12.15. Vznik symetrickej väzby *O,O'*-dinitrofenylén-bis-tyrozinu v keratine účinkom FFDNB.

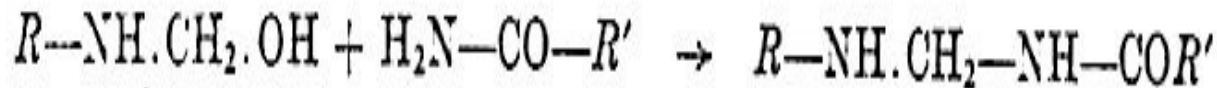
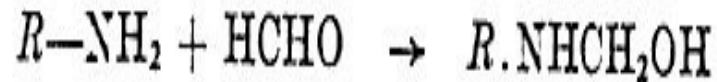
Sít'ování KERATINU 3



N, *O*-dinitrodifenylsulfón-lyzín-tyrozin

Obr. 12.16. Vznik zmiešanej väzby *N*, *O*-dinitrofenylsulfón-lyzínotyrozínu účinkom FF-sulfónu na keratín.

Sít'ování KERATINU 4 - FORMALDEHYDEM



Optimální průběh reakce u proteinů je se 4% ním formaldehydem při 70 °C a pH 3 až 7.

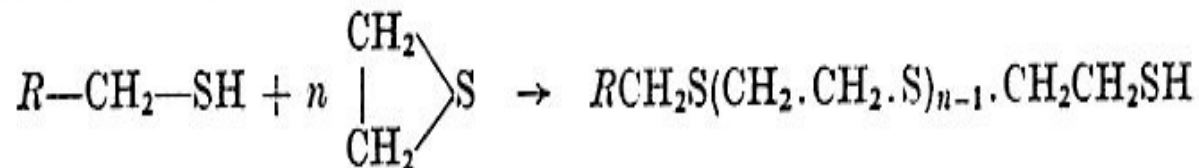
Při reakci vlny s formaldehydem v kyselém prostředí se tvoří příčné vazby mezi kyselou skupinou kyseliny glutamové a guanidylovým zbytkem argininu. Takto utvořené příčné vazby odolávají alkáliím, ale štěpí se kyselinami, a proto louhová rozpustnost formalizované vlny klesá z původních 13 na 6 až 9 %.

Reakce KERATINU – roubování jiných monomerů

Tvorba polymerů ve vlákně

Polymerací monomeru z vodné nebo plynné fáze ve vlákně dochází k vzrůstu váhy vlny, zvýšení pevnosti a snížení plstivosti. Nejznámějším činidlem je etylén-sulfid, zvláště za přítomnosti různých katalyzátorů (peroxidu, persíranu).

Etylénsulfid nejprve redukuje disulfidické vazby za následující polymerace ve vlákně podle rovnice:

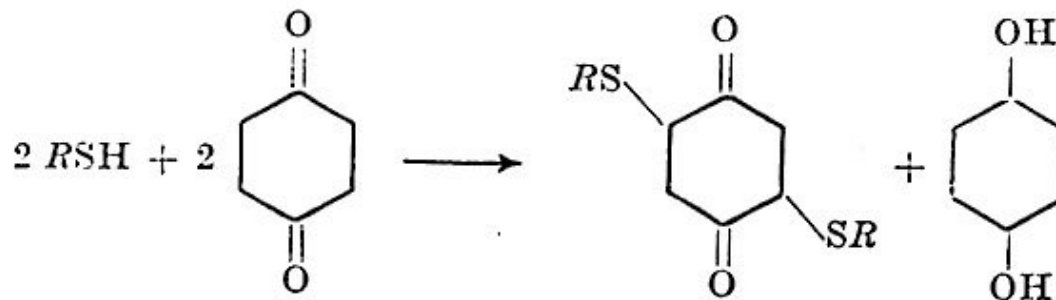


Rovněž metylmetakrylát a kyselina metakrylová jsou vhodné k polymeraci ve vlněném vlákně.

Sít'ování KERATINU - CHINONY

Benzochinon

Benzochinon reaguje s aminoskupinami nebo $-SH$ -skupinami takto:

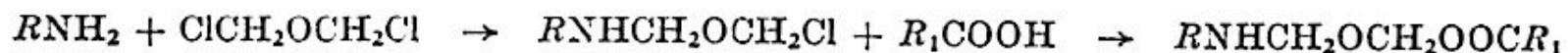


Optimální podmínky pro tuto reakci jsou v rozmezí pH 4 až 6. Chinonizace se odedávna používá k zpevnění vlněného vlákna; chinonizovaná vlna je odolnější vůči chemickým činidlům a má sníženou schopnost plstění. Zvýšení pevnosti vlny po chinonizaci je mnohem vyšší než při použití jiných činidel schopných tvořit příčné vazby; to se vysvětluje snadnou schopností benzochinonu polymerovat ve vlně.

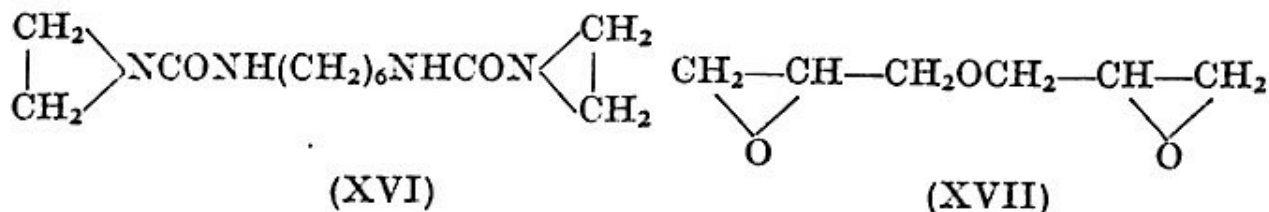
Sít'ování KERATINU – polyfunkční alkylační činidla 1

Polyfunkční alkylační činidla

Chlormetylétery reagují s vlnou v prostředí organických rozpouštědel; utvoří se příčné vazby. Reakce probíhá pravděpodobně takto:



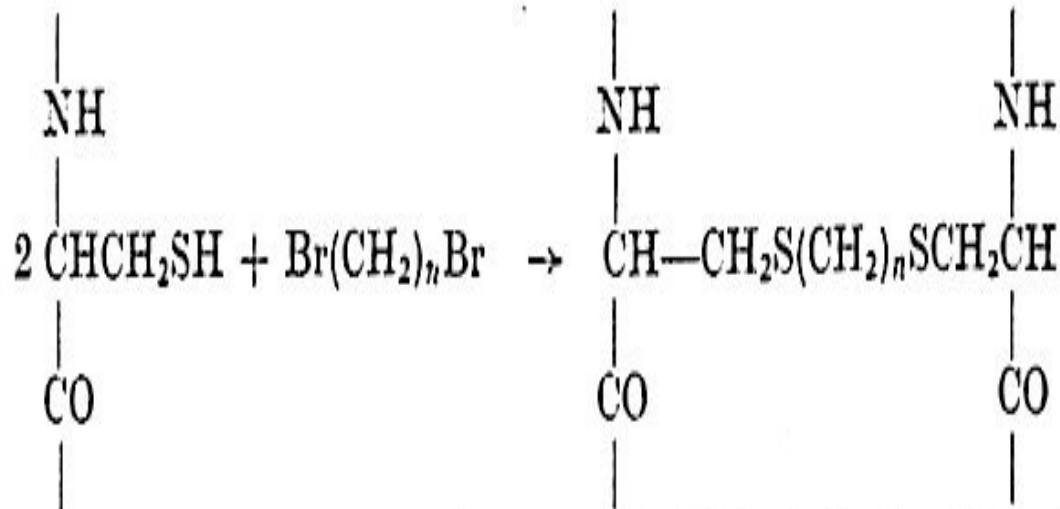
Rovněž jiná bifunkční činidla, např. etyléniminy (XVI), 1,3-difluoro-4,6-dinitrobenzen, bisepoxydy (XVII), byla zkoušena:



Bylo přitom zjištěno, že v acetylované vlně nemohou být utvořeny příčné vazby, kdežto ve vlně esterifikované bylo možno je utvořit.

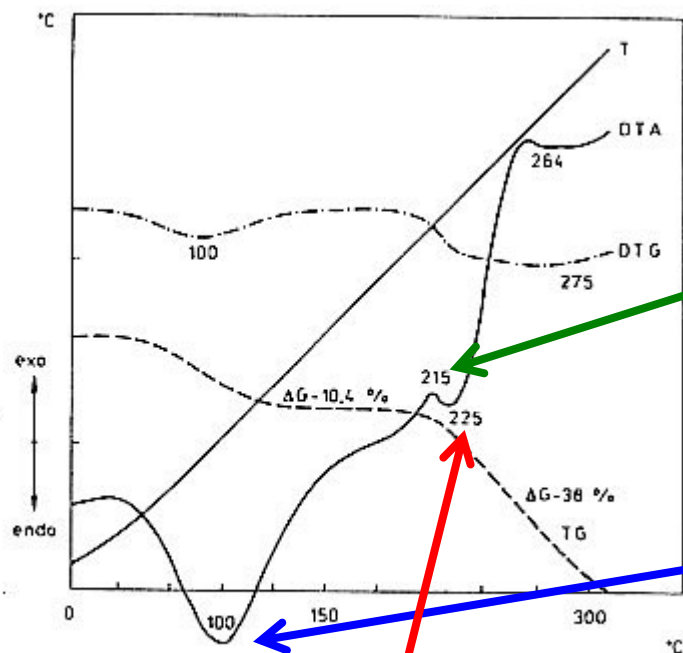
Dinitrofluorbenzenových derivátů se používá k chromatografické a polarografické identifikaci aminokyselin, neboť utvořené deriváty aminokyselin jsou stále vůči kyselé hydrolyze.

Sít'ování KERATINU –polyfunkční alkylační činidla 2



Takto modifikovaná vlna je mnohem odolnější vůči zásadám, kyselinám, oxidačním a redukčním činidlům.

Fázové přeměny KERATINU 1



α Keratin (spirála) > β keratin (skládání list)

Odsušení vody

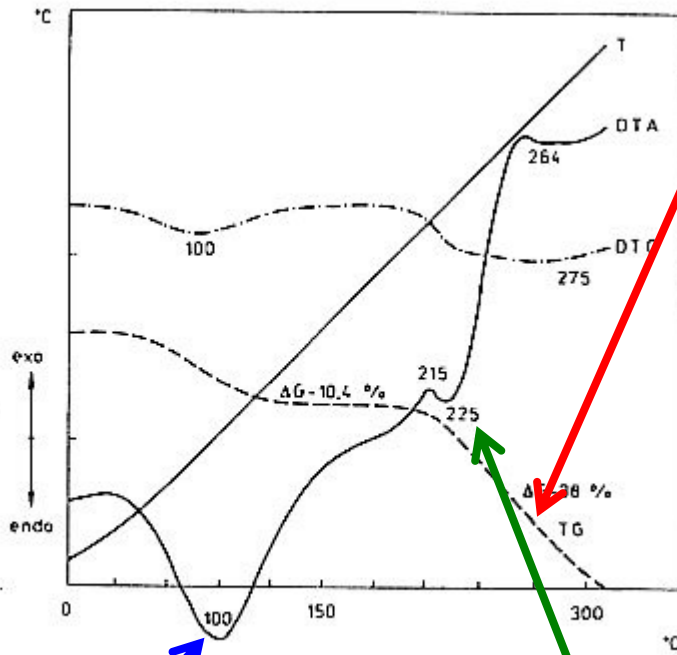
Obr. 12.19. DTA a TG krivky 100 % vlny při ohřeve do 300 °C na vzduchu.

Najväčší pokles teploty fázovej premeny keratínu prebieha s rastom obsahu vlhkosti v intervale 12—17 % (Haly a Snaith 1967).

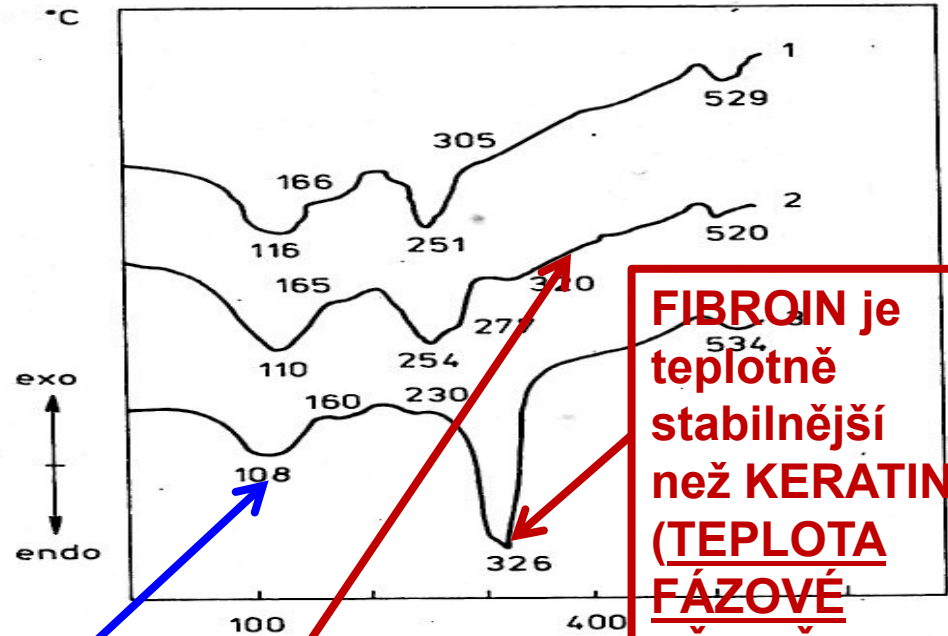
e) Teplota fázovej premeny α -keratínu na amorfný keratín je v oblasti teplôt 210—213 °C. Teplota fázovej premeny predĺženého vlákna vlny v betakonformácii na amorfný keratín je v rozmedzí teplôt 220—225 °C. Z toho vidno, že betakonformácia keratínu je odolnejšia proti účinkom teploty.

Fázové přeměny KERATINU 2

**NA VZDUCHU > OXIDACE >
/ SPALOVÁNÍ UŽ PŘI cca. 230 °C**



Obr. 12.19. DTA a TG krivky 100 % vlny při ohreve do 300 °C na vzduchu



Obr. 12.18. DTA krivky: 1 — ľudských vlasov, 2 — mohérovej vlny, 3 — vláken prírodného hodvábu v dusíkatej atmosfére (Schwenker a Dusenbury 1960).

**FIBROIN je
teplotně
stabilnější
než KERATIN
(TEPLOTA
FÁZOVÉ
PŘEMĚNY)**

**Rozklad v DUSÍKU je až u vyšších
teplot a je pomalejší**

**α Keratin (spirála) > β
keratin (skládání list)**

Odsušení vody

Pri vyšších koncentráciách kyselín (napr. 2,2 % roztoky HCl a 5 % roztoky kyseliny sírovej, ktoré sa používajú pri karbonizácii vlny), a najmä pri vyšších teplotách nastáva hydrolýza peptidových väzieb a modifikácia niektorých funkčných skupín, predovšetkým polárnych zvyškov aminokyselín, čím sa narúša stechiometria viazania kyseliny. Pri technologickej aplikácii kyselín v procese karbonizácie vlny sa tento škodlivý účinok kyselín sčasti kompenzuje siefovaním formaldehydom, keď sa so zvýšením množstva viazaného formaldehydu z 0,5 % na 5,0 % znižuje rozpustnosť karbonizovanej vlny v alkáliách z pôvodných 17,0 % na 5,5 % (von Bergen 1969). Popri hydrolytických reakciách sa zistil pri vysokých koncentráciách kyselín úbytok počtu skupín —NH_2 následkom tvorby kyseliny sulfamidovej z lyzínu ($\text{R—NHSO}_3\text{H}$). Súčasne sa zistil pokles serínu a treonínu, ktoré sa sulfatujú na skupine —OH za vzniku sulfátovaných derivátov typu $\text{R—CH}_2\text{—O—SO}_3\text{H}$. Pôsobením kyseliny fosforečnej a pri nadbytku P_2O_5 sa fosforyluje nielen serín, ale aj treonín, podobne ako pri sulfatácii. Ako zistili Dusenbury a kol. (1954), ortočasť jadra bilaterálnej štruktúry keratínu je náchylnejšia na hydrolýzu v kyslom prostredí. Je potom samozrejmé, že keratíny obsahujúce iba parapodiél (vlasy) sú odolnejšie proti účinkom kyslej hydrolýzy ako keratíny obsahujúce iba ortopodiél (mohér). Interakcia bielkovín na báze keratínu s alkáliami (obr. 12.14) je najmä pri vyšších teplotách nestechiometrická v dôsledku štiepenia cystínu.

Vplyv neutrálnych solí sa prejavuje najmä pri interakcii keratínov s kyselinami a zásadami, keď sa za prítomnosti solí zvyšuje množstvo viazaných kyselín alebo zásad pri danom pH. Tento účinok solí na titračnú krivku je založený na tom, že soli potláčajú disociáciu iónov vzniknutých interakciou kyseliny alebo zásady s bočnými reťazcami aminokyselín v polypeptidovom reťazci. Pri vyšších teplotách sa účinok solí na keratín prejavuje podobne ako účinok kyselín alebo zásad, a to v závislosti od druhu iónov vzniknutých disociáciou solí. Účinok KCN a NaHSO_3 , resp. Na_2SO_3 a Na_2S , ako sme už spomínali, prejavuje sa najmä zmenami obsahu cystínu keratínov. Soli Mg^{2+} , Ca^{2+} a Zn^{2+} (s Cl^- alebo SO_4^{2-}) za normálnych teplôt keratín nepoškodzujú. Pri vyšších teplotách však katalyzujú žltnutie keratínu. Soli trojmocných kovov, najmä Cr^{3+} a Al^{3+} reagujú predovšetkým so skupinami —COOH bočných reťazcov keratínu, pričom nastáva siefovanie polypeptidových reťazcov. Pritom je zaujímavé, že keď sa soli chrómu aplikujú na keratín, napríklad pri farbení v podobe $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ v kyslom prostredí (morenie), viaže sa na keratín ión HCrO_4^- podľa stechiometrie platnej pre kyseliny, a iba postupnou redukciou chrómu na keratíne vzniká Cr^{3+} , ktorý sa viaže na skupiny —COO^- . Tento spôsob tzv. morenia chrómom sa používa na zvýšenie stálosti vyfarbovania vláken na báze keratínu (vlna a kožušiny). Na farbenie keratínu sa používajú komplexotvorné farbivá, ktoré obsahujú prevažne koordinačne viazaný chróm. Ako tzv. moridlá sa okrem solí chrómu používajú aj sírany, chloridy a dusičnany medi, železa a cínu, ktoré sa po nadviazaní na keratín a po tvorbe komplexných zlúčenín s farbivom zväčša inaktivujú a nepôsobia ako katalyzátory fotooxidácie a termoxidácie. Soli Fe^{3+} sa tiež často

používajú, predovšetkým pri bielení vlny, kožušín a srsti, ako katalyzátory selektívnej oxidácie melanínu, najmä pri pôsobení peroxidu vodíka. Ako zistili Michlík a Blažej (1965), soli Al^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} a Co^{2+} katalyzujú oxidáciu cystínu v alkalickom prostredí a za prítomnosti amoniaku. Táto ich vlastnosť sa využíva pri chemickom ustafovaní tvaru keratínových vlákien, pri ktorom — okrem štiepenia cystínových väzieb — prebieha ako podstatná reakcia štiepenie vodíkových väzieb, v dôsledku ktorého sa tzv. superkontraahovaná konformácia keratínu dá tvarovať a vypratím v kyseline regenerovať.

Reakcia farbív s funkčnými skupinami keratínu závisí od druhu farbiva, druhu vznikajúcich interakčných síl a väzieb, ako aj od podmienok farbenia. Ako zistil Peters (1964), viaže sa pri pH 3 na funkčné skupiny keratínu vlny 0,1 mval HCl/g vlny, resp. 0,4 mval kyseliny β -naftol-2-sulfónovej/g vlny. Pri pH 4, keď sa už HCl na keratín neviaže, viaže sa 0,6 mval kyseliny sulfanilovej na 1 g vlny. Východiskové zložky farbív reagujú teda s funkčnými skupinami keratínu vlny iným spôsobom ako silné minerálne kyseliny, a to tvorbou vodíkových väzieb za súčasnej tvorby iónových väzieb druhu $-NH_3^+$, $-O_3S-F$. Keďže množstvo viazaného farbiva závisí od posunu disociačnej rovnováhy na prospech nedisociovatelných väzieb, zvyšuje sa množstvo viazaného farbiva s poklesom pH. Prostredníctvom podobných väzieb reaguje s funkčnými skupinami keratínu aj benzosulfanilid (Molantín), ktorý sa viaže ako protimofový prípravok československej výroby na keratín vlny a kožušín pri pH 5 (Fencel a kol. 1970).

Pri farbení vlny a vlasov kyslými farbivami v kyslom prostredí vzniká za prítomnosti rýchlejšie difundujúcej minerálnej kyseliny, napríklad HCl, najmä na bočných reťazcoch AMK zvyškov potlačenie disociácie karboxylových skupín a ionizácia aminoskupín za vzniku príslušnej soli $R-NH_3Cl^-$, s ktorou reaguje farbivo už na základe výmeny iónov. To umožňuje tvorbu iónových väzieb typu $V-NH_3^+$, $-O_3S-F$ za uvoľnenia HCl (F značí molekulu farbiva a V polypeptidový reťazec keratínu, napríklad vlny). Na urýchlenie difúzie farbiva do vlákna, napríklad vlny, používajú sa vyššie teploty (60—70 °C), intenzívne miešanie a rozličné zmáčadlá. V prípade, že sa prídavkom etylalkoholu, butylalkoholu alebo benzylalkoholu zvýši rozpustnosť farbiva na povrchu kutikuly vlny, môže sa farbiť aj za nižších teplôt (Rosenbusch 1971). Tieto látky zároveň zvyšujú rýchlosť difúzie farbiva do vlákna, preto sa nazývajú penetrátory.

Optické zjasňovacie prípravky na báze diaminostilbéndisulfónovej kyseliny (Rylux československej výroby) reagujú s keratínom podobne ako kyslé farbivá, t. j. viažu sa z kyslého prostredia. Naproti tomu optické zjasňovacie prípravky na báze kumarínu sa viažu na keratínové vlákna iba prostredníctvom vodíkových väzieb, ktorých vznik a stálosť nie sú podmienené hodnotou pH (Fencel a spol. 1970).

Bázické farbivá s funkčnými skupinami $F-NH_3^+$ a triarylmetánové farbivá sa viažu na skupiny $-COOH$ polypeptidových reťazcov keratínu, pričom množstvo viazaného farbiva sa zvyšuje s rastom pH po hodnotu 7—8. Ostatnými druhmi farbív, ktoré

Barvení keratinu

tvoria s funkčnými skupinami keratinu kovalentné väzby (reaktívne farbivá), budeme sa zaoberať v štáti zameranej na modifikáciu keratinu.

Na zníženie afinity keratínových vláken ku kyslým farbivám sa používa spôsob zníženia počtu skupín —NH_2 v bočných reťazcoch AMK, a to alebo elimináciou účinkom kyseliny dusitej, alebo blokováním, napríklad acetyláciou. Obidva procesy možno vyjadriť týmito reakciami:

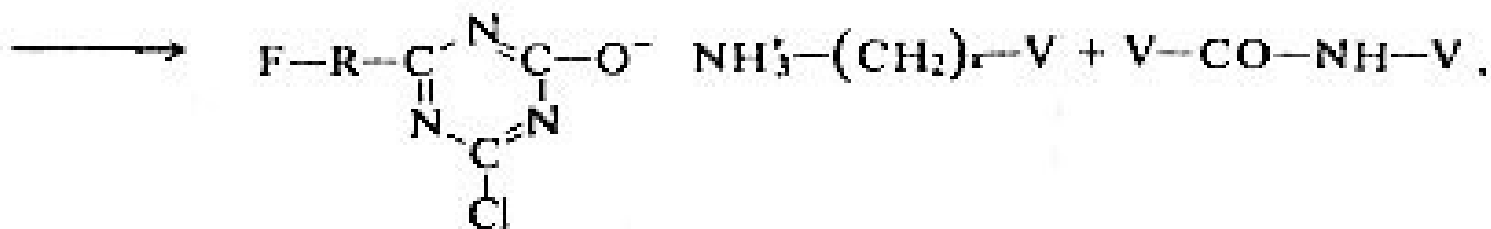
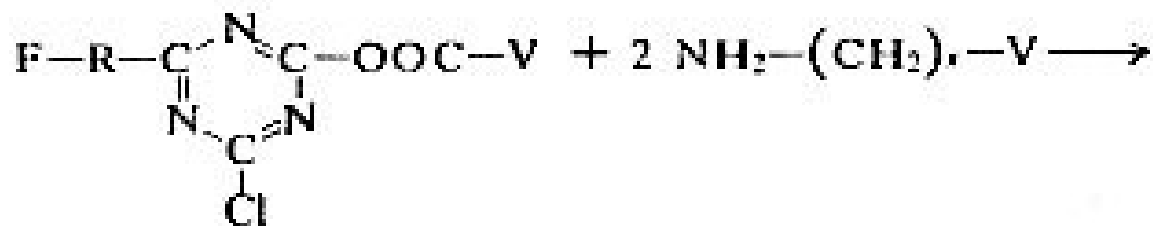
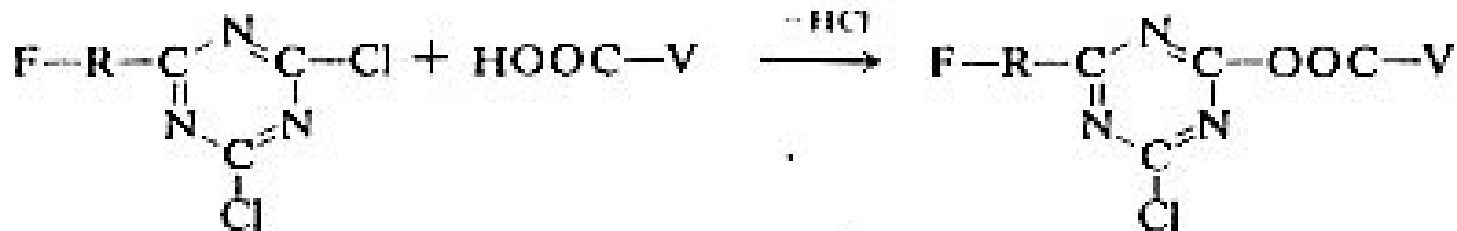


Na zníženie afinity keratínových vláken k bázičným farbivám, a tým aj na zvýšenie afinity keratínových vláken ku kyslým farbivám sa používa spôsob esterifikácie skupín —COOH (kyseliny asparágovej a glutámovej) alkoholmi, epoxidmi, alkylhalogenidmi, diazometánom a kyselinami alkylsulfónovými. Množstvo esterifikovaných skupín —COOH pritom klesá so vzrastom relatívnej molekulovej hmotnosti alkoholov, a to tak, že metylalkohol esterifikuje 69 % skupín —COOH , propylalkohol esterifikuje 54 % skupín —COOH a benzylalkohol iba 12 % skupín —COOH . Epichlórhydrín esterifikuje 50 % skupín —COOH podľa reakcie



Pri použití diazometánu vzniká esterifikácia nielen skupín —COOH , ale aj alkylácia skupiny —OH tyrozínu (Hladík 1970).

Reaktivní barviva na KERATIN

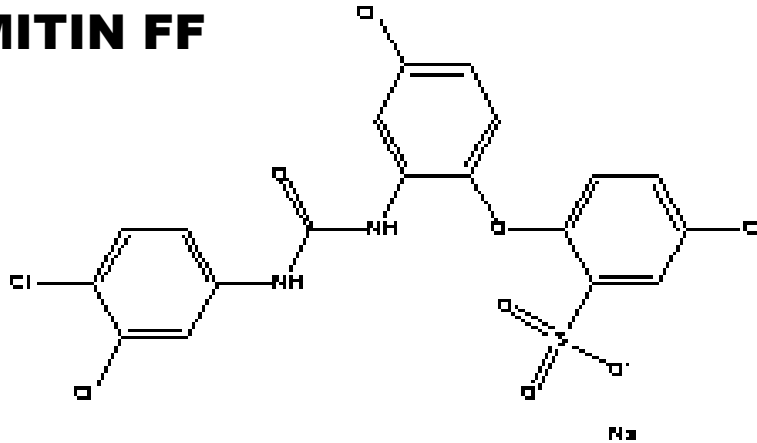


Ochrana keratinu proti molům

Protí biologickým škodcom, najmä vlny a kožušín (larvy molí *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella* a larvy kobercožrútov *Anthrenus scrophulariae*, *Anthrenus vorax*) sa používajú prechodné protimolové úpravy bez modifikácie keratínu (DDT, Chlordane, Lindane) alebo trvalé úpravy, v ktorých sa viaže reaktívna zlúčenina obsahujúca chlór na niektoré funkčné skupiny keratínu. Prípravky na protimolovú úpravu, ako sú Molantin B (difenylderivát) a Improwad AD (dichlórdifenyiltrichlórmétán a dieldrín), viažu sa na vlnu nevratne, zväčša prostredníctvom spojív. Prostriedok Mitin FF — extra Geigy obsahuje skupinu $—SO_3—$, ktorej prostredníctvom sa viaže na skupinu $—NH_2$ keratínu. Väzba, ktorá vznikla, je natoľko pevná, že prípravok Mitin FF sa nedá z vlny vyextrahovať a možno ho vo vlnce určiť až po jej hydrolýze. Naproti tomu prípravok Eulan CNA Bayer, ktorý má tiež aniónový charakter, viaže sa na skupinu $—NH_2$ keratínu prostredníctvom iónovej väzby, ktorá je však labilnejšia ako pri Mitine FF, pretože Eulan CNA sa dá z vlny vyextrahovať pyridínom alebo roztokom etylalkoholu a ěpavku v pomere 250 : 11 obj. (Lipson 1956, Gralinski 1967). Protí biologickým škodcom je veľmi účinná aj modifikácia cystínu na derivát $—S—(CH_2)_n—S—$, ktorý vzniká z cysteínu pôsobením dihalogén-derivátu príslušného alkylu (von Bergen 1963). Modifikačné reakcie cystínu, počas ktorých vzniká monosulfidová väzba lantionínu, prebrali sme v stati zameranej na priečne väzby keratínu.

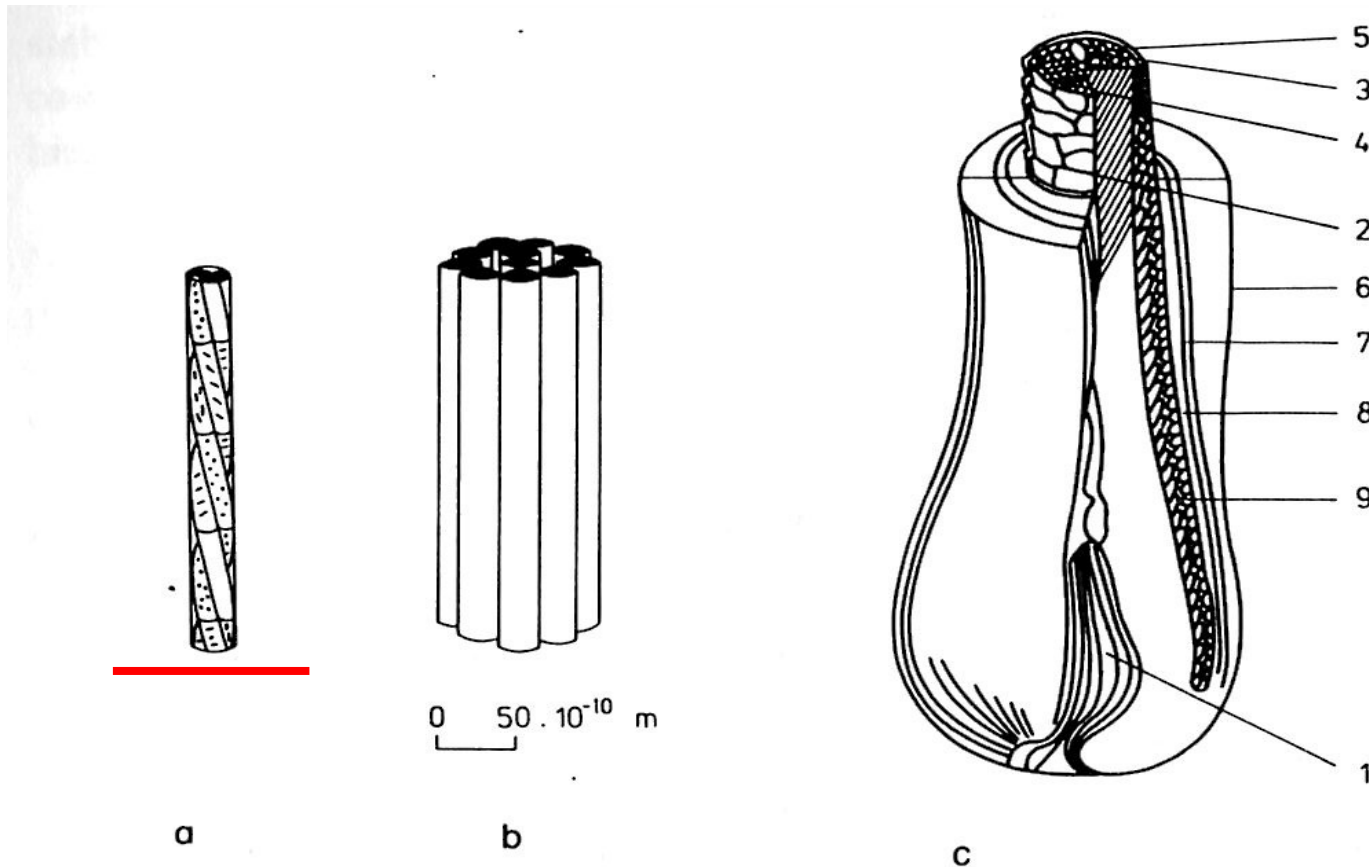
Ochrana keratinu proti molům

MITIN FF



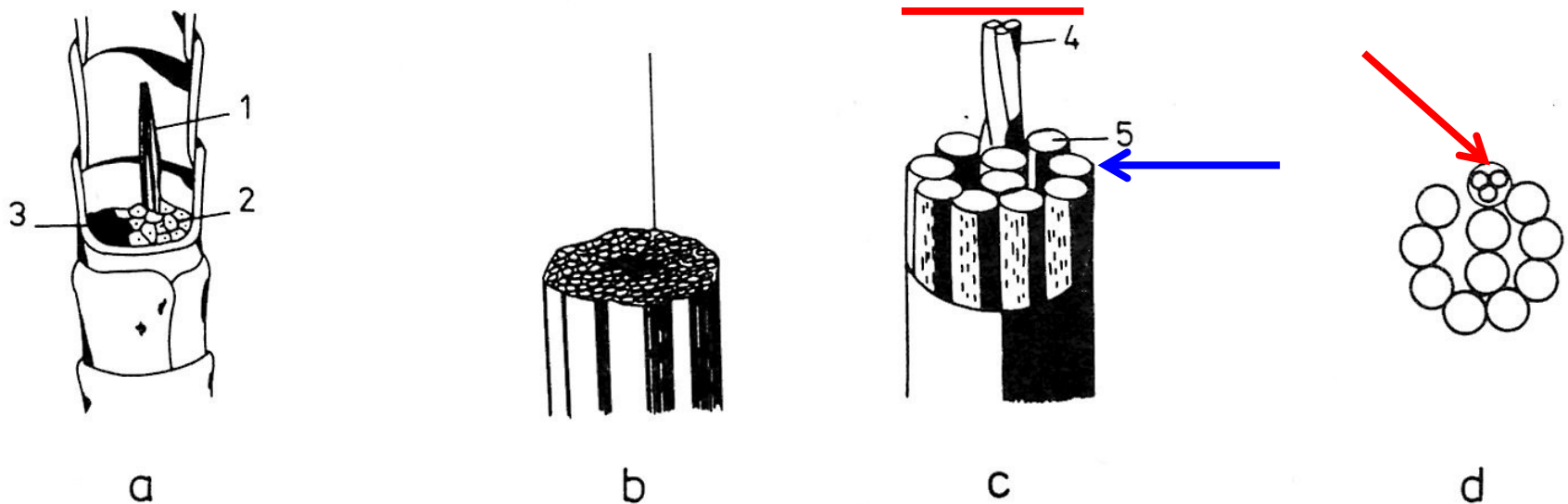
- PARAMI INSEKTICIDŮ (např. naftalén)
- Povrchová apretura
- Reaktivní insekticidy > **MITIN FF**

OVČÍ VLNA - struktura spirálová



Obr. 12.2. Model štruktúry alfakeratínu vo vlne : a) protofibrila zložená z troch alfašpirál, b) mikrofibrila obsahujúca 11 protofibríl, c) priečny rez vláknom vlny s delením jadrovej časti na podiel orto a para : 1 — papila, 2 — vlákno vlny, 3 — parapodiel jadrovej časti vlny, 4 — ortopodiel jadrovej časti vlny, 5 — kutikula vlny, 6 — vonkajšia pošva koreňa vlny, 7 — Henleyova vrstva, 8 — Huxleyova vrstva, 9 — vnútorná pošva koreňa vlny.

OVČÍ VLNA - struktura spirálová



Obr. 2-27. Štruktúra vlny

a — vlákno vlny, *b* — fibrila, *c* — mikrofibrila, *d* — prierez mikrofibrilou (2+9 protofibríl); 1 — bunka kortexu, 2 — ortokortex, 3 — parakortex, 4 — tri- α -závitnica, 5 — protofibrila

OVČÍ VLNA – morfologie vlákna

- **Vnější část = KUTIKULA** = BLÁNA tvoří šupinkovitý povrch vlákna orientace hrotů š
- **Vnitřní část = CORTEX** = KŮROVÁ ČÁST tvoří vlákna orientace ve směru vlákna
- **Dřeň = MEDULA** = tvoří vnitřek vlákna a je rozdělena uzavřené vzduchové bubliny > **vlastní tepelně izolační část vlny**

12.18 Technický význam konstituce vlny

Dříve uvedená reaktivnost vlny má ovšem svůj význam i pro technologii. Bylo již uvedeno, že vlivem počasí dochází ve špičkách vlněného vlasu ke snížení cystinu a tyrosinu a vzniku cysteinu a lantioninu. To se projeví v různé barvitelnosti vlněného vlasu u kořene a u špičky.

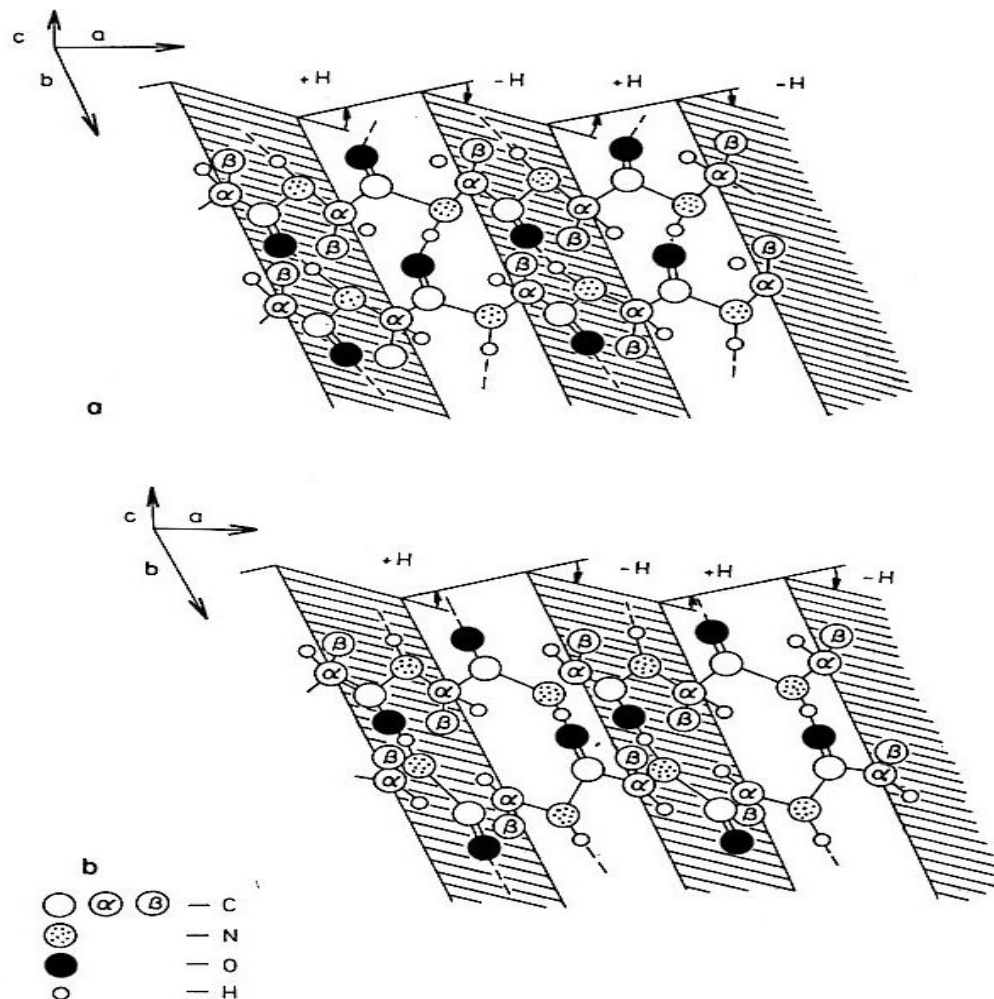
Velmi značně se vlna může poškodit i při technologickém zpracování. Tak alkalické prací lázně nebo barvení v neutrálním prostředí (zvláště za vyšších teplot nebo při tlakovém barvení) mohou vyvolat hydrolytické štěpení vlny. Podobně může neodborně vedená karbonace (tj. působení kyseliny sírové nebo kyselých solí při 100 až 130 °C) poškodit vlnu hydrolyzou. Také bělení vlny oxidačními činidly, popř. v kombinaci s činidly redukčními, může způsobit ireverzibilní oxidaci cysteinu.

Na vlastnosti vlny mají ovšem vliv i mechanické vlastnosti. Je známo, že vlna je velmi pružná a že ji lze prodloužit o 60 až 70 %; nechá-li se v klidu v chladné vodě, vrátí se do původního tvaru. Vypíná-li se v horké vodě nebo v páře, nevrátí se již do původní délky a fixuje se ve vytaženém tvaru. Tento jev je podstatou krabování a výroby pružných vlněných tkanin. Obvykle se tato pružnost vysvětluje změnou alfa-konfigurace ve formu beta při současné orientaci ve směru podélné osy. Účinkem páry nebo vody se uvolní adheze mezi hlavními peptidickými řetězci i vodíkové můstky a jednotlivé řetězce mohou po sobě klouzat do nové rovnovážné polohy. V této poloze může dojít k tvorbě nových vodíkových můstků, a tím k další stabilizaci.

Vlna se při pohybu v kyselém nebo alkalickém prostředí plstí. Byly vyvinuty četné způsoby neplstivé úpravy vlny, které umožňují praní vlněných výrobků bez nebezpečí zplstnění. Většina těchto způsobů chemicky modifikuje povrch vlněného vlasu. Suchá nebo mokrá chlorace vlny, vedoucí k dokonalé neplstivé úpravě, má např. za následek oxidaci cystinu na kyselinu cysteovou. Při chemickém zpracování vlny je tedy třeba vycházet ze znalostí struktury vlny a volit takové postupy, aby se nepoškodila.

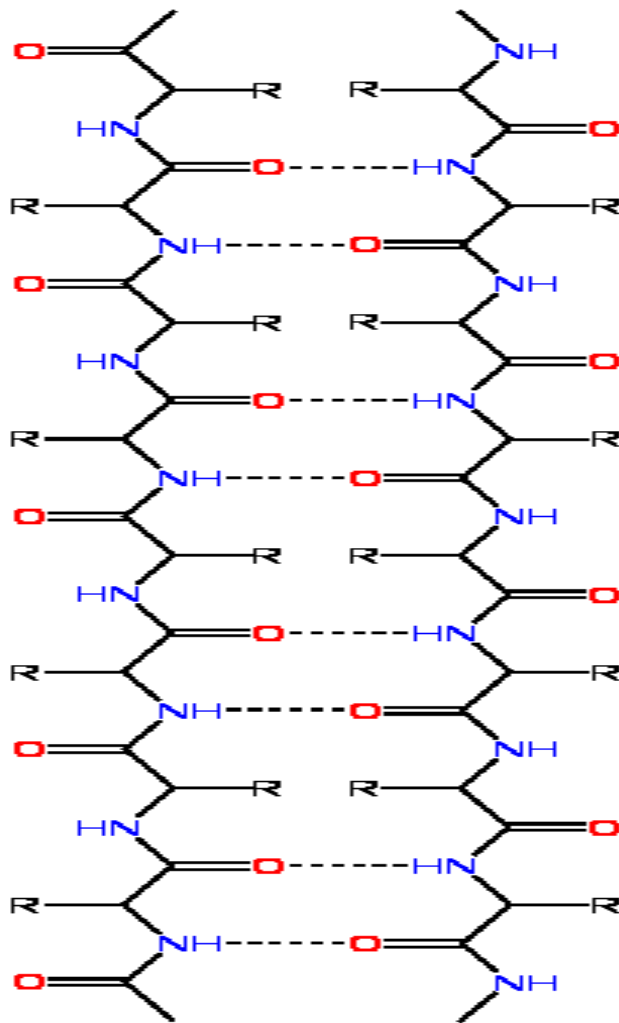
OVČÍ VLNA

- struktura plošná 1 SKLÁDANÝ LIST KERATINU

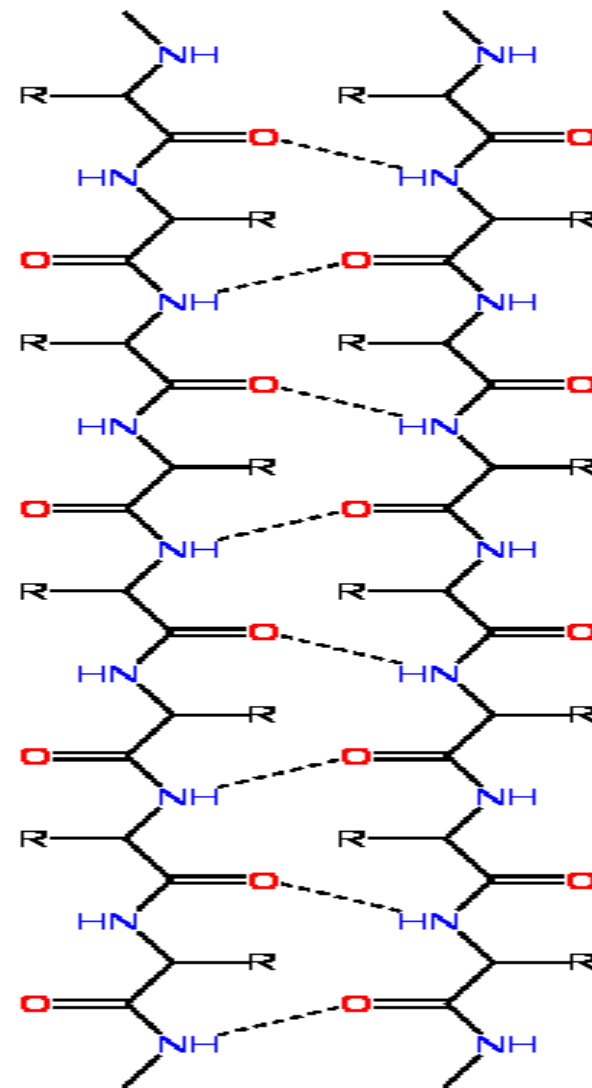


Obr. 4.11. Schéma znázorňujúca zriadenú polypeptidovú štruktúru : a) štruktúra so súhlasne orientovanými polypeptidovými reťazcami ; b) štruktúra s nesúhlasne orientovanými polypeptidovými reťazcami. V smere osi a je reťazec viazaný kovalentnými väzbami, v smere osi b sú priradené reťazce viazané vodíkovými väzbami, v smere osi c sú jednotlivé vrstvy polypeptidových reťazcov viazané van der Waalsovými silami.

OVČÍ VLNA - struktura plošná 2 SKLÁDANÝ LIST KERATINU



ANTIPARALELNÍ
uspořádání



PARALELNÍ
uspořádání

OVČÍ VLNA

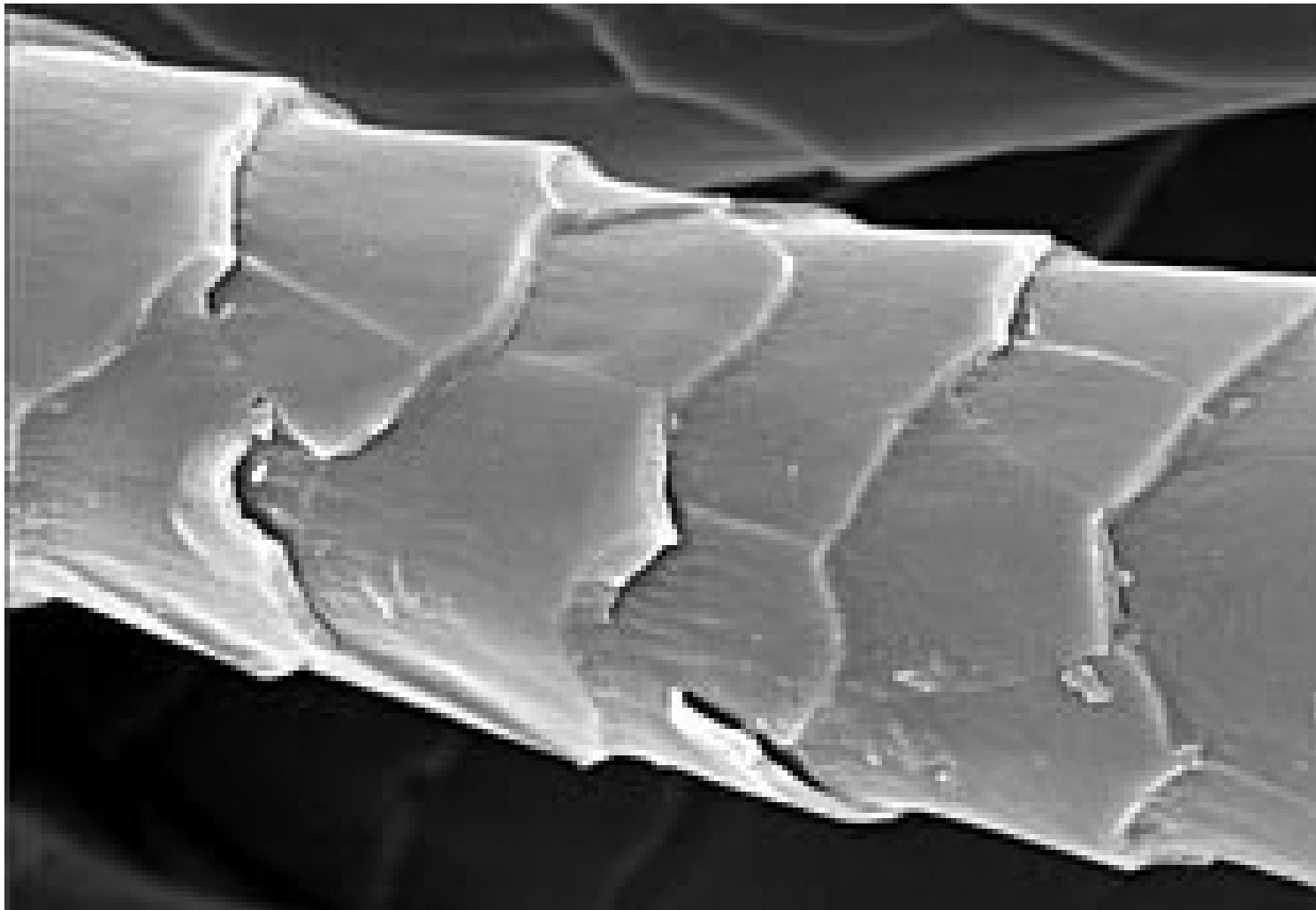
struktura KERATINOVÉ ČÁSTI

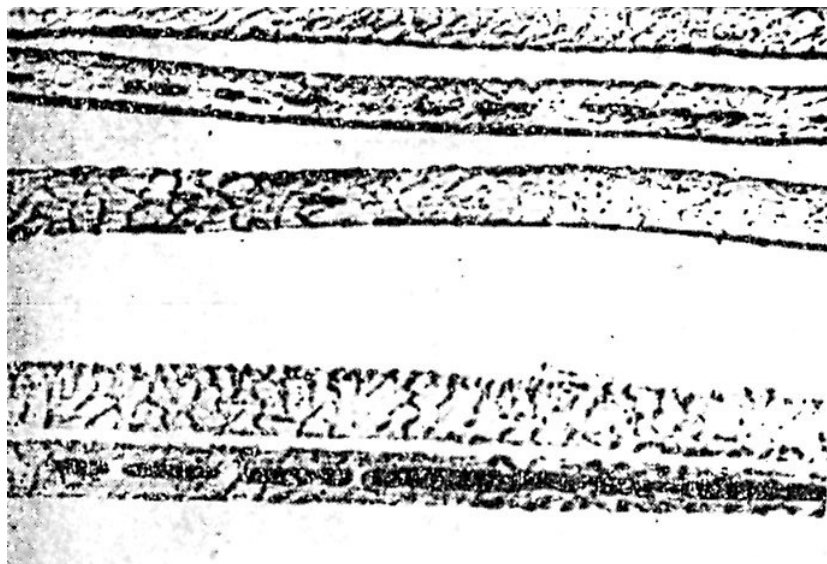
- **Může být ve dvou strukturách řetězce:**
 - α spirála
 - β skládaný list
- ❖ α spirála se při protažení za tepla (cca. 85 °C) mění na β skládaný list
- ❖ β skládaný list tvoří MEZIVLÁKNOVOU SLOŽKU mezi α spirálami, jejichž soubor tvoří makroskopické vlákno vlny
- **VLÁKNO VLNY JE TEDY kompozitní útvar, kde je několik složek a příčná konstrukce**

Ovčí vlna - složení

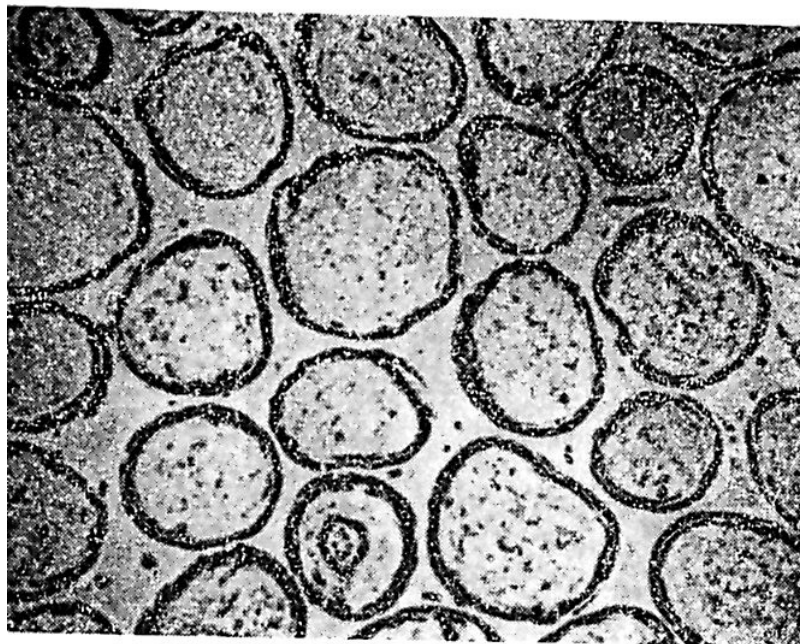
Složka	% hmot.	Poznámka
VLASTNÍ VLÁKNO (KERATIN)	ZBYTEK DO 100	
OVČÍ TUK (LANOLÍN)	5 – 15	Směs kyselin (udáváno až 36) s alkoholy (udáváno 23 alifatických), sterolů (hlavně cholesterol)
NEČISTOTY	5 – 20	
ROSTLINNÉ ZBYTKY	1 – 5	
VLHKOST	8 - 12	

Šupinkovitá struktura ovčí vlny



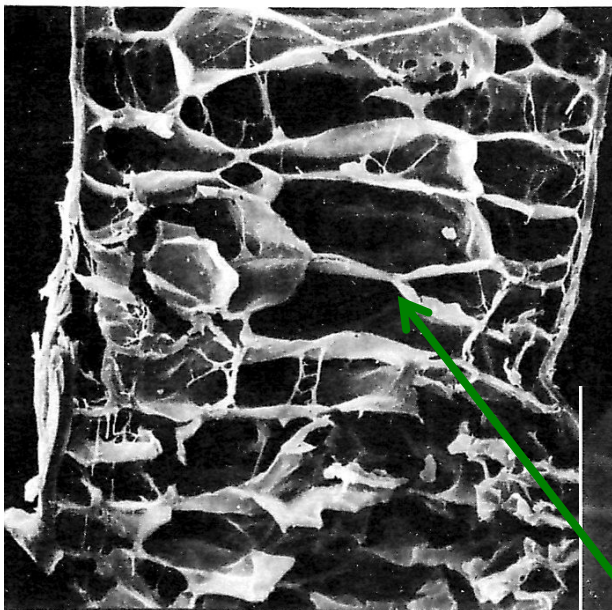


Obr. XIV.8.
Vlna 46 s' (zvětšeno 180 ×)



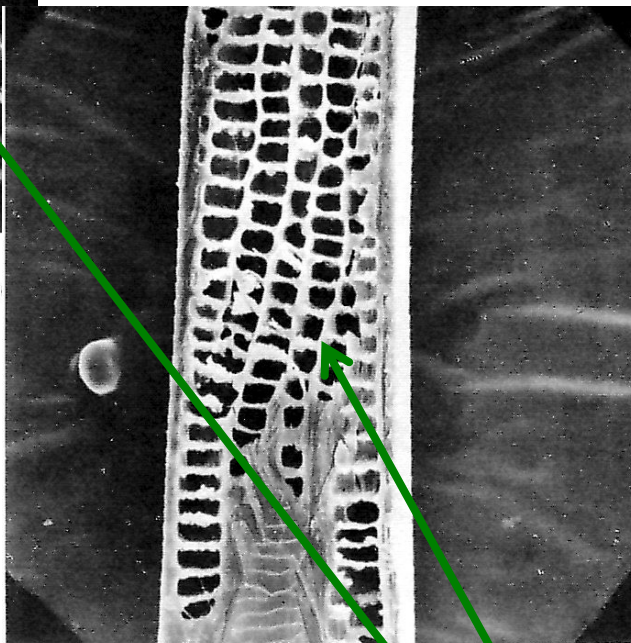
Obr. XIV.9.
Příčný řez vlněného vlákna
(zvětšeno 500 ×)

Vnitřní struktura ovčí vlny a dalších chlupů zvířat



Obr. 1/14. Podélný řez některých chlupů s výraznou dřeví (medullou) – ovce valaška (400krát); b – krtek (1 500krát);

Ovce valaška



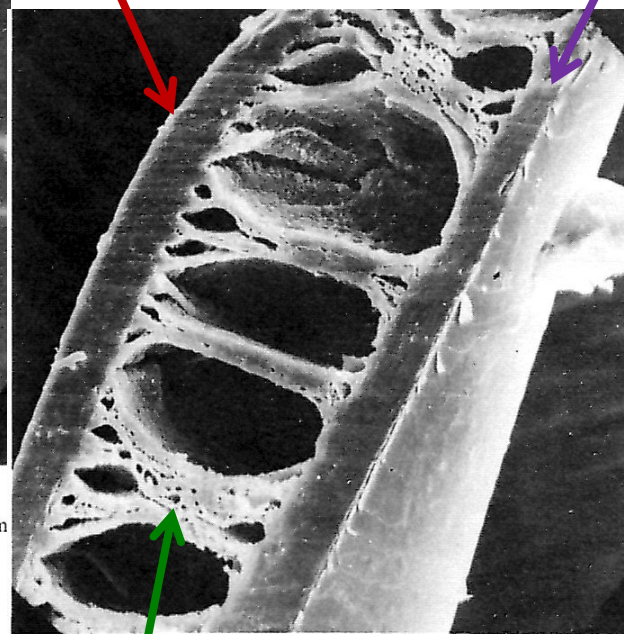
Obr. 1/14. Podélný řez některých chlupů s výraznou dřeví (medullou) (m – kočka divoká (600krát); g – králík domácí (400krát); h – hříbě (1 000krát);

Králík domácí

KUTIKULA

CORTEX

Kočka divoká



Obr. 1/14. Podélný řez některých chlupů s výraznou dřeví (medullou) (m – kočka divoká (600krát); f – ocelot (1 000krát);

MEDULA

Hlavní zdroje **KERATINOVÉHO** vlákna

- **Ovce**
- **Vikuňa**, nebo *lama vikuňa* (*Vicugna vicugna*) je divoký druh lamy
- *Lama pacos*, neboli **alpaka** je domestikovaná lama
- **Mohér** z angorské kozy
- **Králík angorský**
-

OD OVČÍ VLNY K PLSTI

- **NETKANÁ TEXTILIE**
- **valchováním (plstěním za mokra)**
- **vpichováním (suchým plstěním)**
- **Vhodná je ovčí vlna, protože má šupinkovitou KUTIKULU**

Tloušťka dtex

- **dtex NENÍ ŽÁDNÁ TLOUŠŤKA!**
- **dtex** je hmotnost 10 km vlákna vyjádřená v gramech
- V anglických jednotkách tomu odpovídá jednotka **denier**, což je hmotnost 10 000 yardů (cca. 9000 m) vlákna vyjádřená v gramech
- Jednotky **dtex** a **denier** se pak používají k vyjádření pevnosti textilních vláken, jejichž pevnost se měří jako síla (N), nikoli mechanické napětí (N/m²)
- „**Textilní pevnost**“ je pak **cN/dtex** (**cN/denier**)

Pevnost OVČÍ VLNY

Vlákno	Pevnost v tahu <u>cN/dtex</u>	Tažnost <u>%</u>	E-modul <u>N/tex</u>	Navlhavost <u>%</u>
vlna	0,90–2,18	25–35	0,34	16–18
<u>polyester</u>	4,00–6,50	15–40	9–11,5	0,5–0,8
<u>viskóza</u>	1,80–3,50	15–30	5,4	26–28

Zdroj neudává, zda se jedná o měření „za sucha“ nebo „za mokra“.

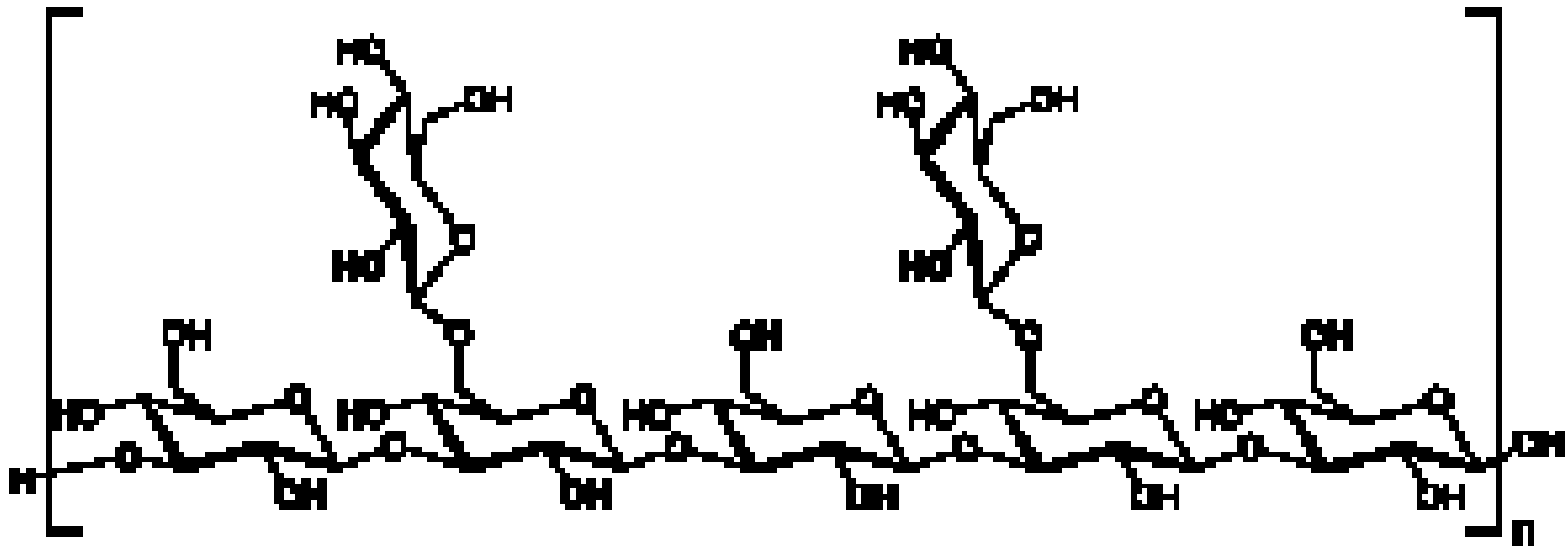
PATRŇE TO BUDE „za sucha“

Hodnoty „za mokra“ bývají NIŽŠÍ než „za sucha“

Mohér z angorské kozy

- NA ROZDÍL OD OVČÍ VLNY není kutikula šupinkovitá
- Udává se, že je BAKTERICIDNÍ, tj. že např. ponožky nepáchnou ani po několika dnech
- Na čem je založena ona BAKTERICIDITA?
 - Moc se mi zjistit nepodařilo
 - **PRÝ je toto založeno na přítomnosti POLYSACHARIDU LENTHINANU, který má tvořit pojivo mezi keratinovými vlákny**
 - **Že je tvrzení pravdivé lze věřit, ale PROČ**

POLYSACHARID LENTHINAN



Úpravy OVČÍ VLNY

- Karbonizace – odstranění nečistot z vlny pomocí konc. H_2SO_4
- Úprava proti plstnatění (odstranění povrchových šupinek oxidací a mechanickým odloučením)
-

Karbonizace vlny je chemický proces, jehož účelem je odstranit z ovčí vlny veškeré nečistoty rostlinného původu

jako stébla rostlin, listy, trávu apod. Karbonizovat můžeme za mokra i za sucha.

Mokrý proces

K mokrému způsobu používáme nejčastěji silnou anorganickou kyselinu (H_2SO_4 – sírovou nebo HCl – chlorovodíkovou) nebo sůl reagující kyseliny (např. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – síran amonný). Vlna vydrží krátkodobě účinek kyseliny i při vyšší potřebné teplotě – cca 15 min při 90 až 110 °C, zatímco rostlinné příměsi celulózo-původu zuhelnatí, zkřehnou. Vzniká tzv. hydrocelulóza, která se snadno rozdrtí a vyklepe. Nejčastěji karbonizujeme vložku nebo i hotové textilie.

Suchý proces

K suché karbonizaci používáme páry chlorovodíku, které získáme odpařováním kyseliny chlorovodíkové – HCl . Ty pak ventilátor žene do rotujícího bubnu s materiálem. Tento způsob se používá méně, i když je účinný a rychlý. Strojní zařízení je drahé, plynný chlorovodík je značně agresivní, je třeba zvýšení bezpečnosti.

Úpravy TKANIN z OVČÍ VLNY 1

Krabování a dekatování vlněných tkanin a pletenin

Obě operace slouží pro zajištění rozměrové stability vlněných tkanin a pletenin.

- **Krabování** – má za účel ustálit polohu zboží, vyrovnat jeho povrch a vnitřní pnutí, má změkčit a zjemnit zboží, omezit jeho sráživost a plstivost, předcházet možnosti vzniku lomů a záhybů, případně již vzniklé odstraňovat. Při krabování působí na vlněnou plošnou textilií teplo, přiměřené napnutí a chemikálie cca 20 až 40 minut. Za tuto dobu popraskají stávající příčné vazby a vytvoří se nové, pevnější.
- **Dekatování** – má podobný účel jako krabování, navíc zajistí požadovaný lesk, který je stálý vůči vlhku. Při dekatování působíme na zboží teplem a tlakem cca 30 až 60 minut. Dělíme je na dekatování mokré a suché. Při mokré dekatování prochází zbožím navinutým na perforovaném válci 80 až 90°C teplá voda oběma směry, nakonec se zboží ochladí studenou vodou a provede odsátí vody teplým nebo studeným vzduchem.

Úpravy TKANIN z OVČÍ VLNY 2

Valchování a plstění vlny

- Valchování je mechanické zpracování vlněných, příp. polovlněných tkanin a pletenin za účelem zpevnění, zhutnění a zestejnoměrnění povrchu výrobku. Dá se považovat za jistý druh praní, protože vždy také dochází k částečnému odstranění nečistot. Mezi hlavní příčiny valchovacích a zplstňovacích vlastností vlny můžeme považovat zejména: morfologickou stavbu vlákna, jeho šupinkovitý povrch, bobtnavost, pružnost, schopnost měnit polohu při mechanickém zpracování, na potažení vláken apod. Během valchování či plstění dochází k provázání svislých řetězců vlny dalším příčnými vazbami – tzv. můstky, které mohou být solné, cystinové a vodíkové.
- Valchovací proces významně podpoří mírně alkalické prostředí – pH 8,5, teplota 50 až 65°C, nadbytek vlhkosti, mechanické namáhání, doba 40 až 60 minut a v neposlední řadě i zvolený typ stroje.

Strojní zařízení pro valchování

- Valchování vlněné tkaniny či pleteniny probíhá pouze ve formě provazce nebo hadice a to pouze způsobem diskontinuálním. Valchovací stroje můžeme rozdělit na valchy kladivové a válcové, a ty ještě mohou být klasické, tandemové, několkaruletové, speciální apod.
- Zboží se namáhá (zplstňuje) tlakem a třením mezi válci i v pěchovacím kanálu. Spodní válec (tambur) je pevný a poháněný, horní válec (ruleta) je přítlačný, jejich otáčky jsou cca 120 za minutu.

Plst (filc) je plošná [textilie](#) ze vzájemně zaklesnutých vláken. Prolnutí a propojení vláken se dá dosáhnout: valchováním (plstěním za mokra) vpichováním (suchým plstěním) Pro svoji šupinatou strukturu a pružnost jsou k plstění nejvhodnější živočišná vlákna. Umělá vlákna se zplstňují ve směsi s [vlnou](#) nebo jen vpichováním. Plsti se vyrábějí z vlákenného rouna jako [netkaná textilie](#) nebo zplstěním povrchu [tkanin](#) a [pletenin](#).

Vlákenné [rouno](#) se napouští párou, aby získalo určitou vlhkost a teplotu a potom se plstí na válcovém nebo plotýnkovém stroji. Pracovní orgány působí na textilií tlakem a třením za současného přísunu páry. **Po dosažení dostatečné hustoty se rouno valčuje.**

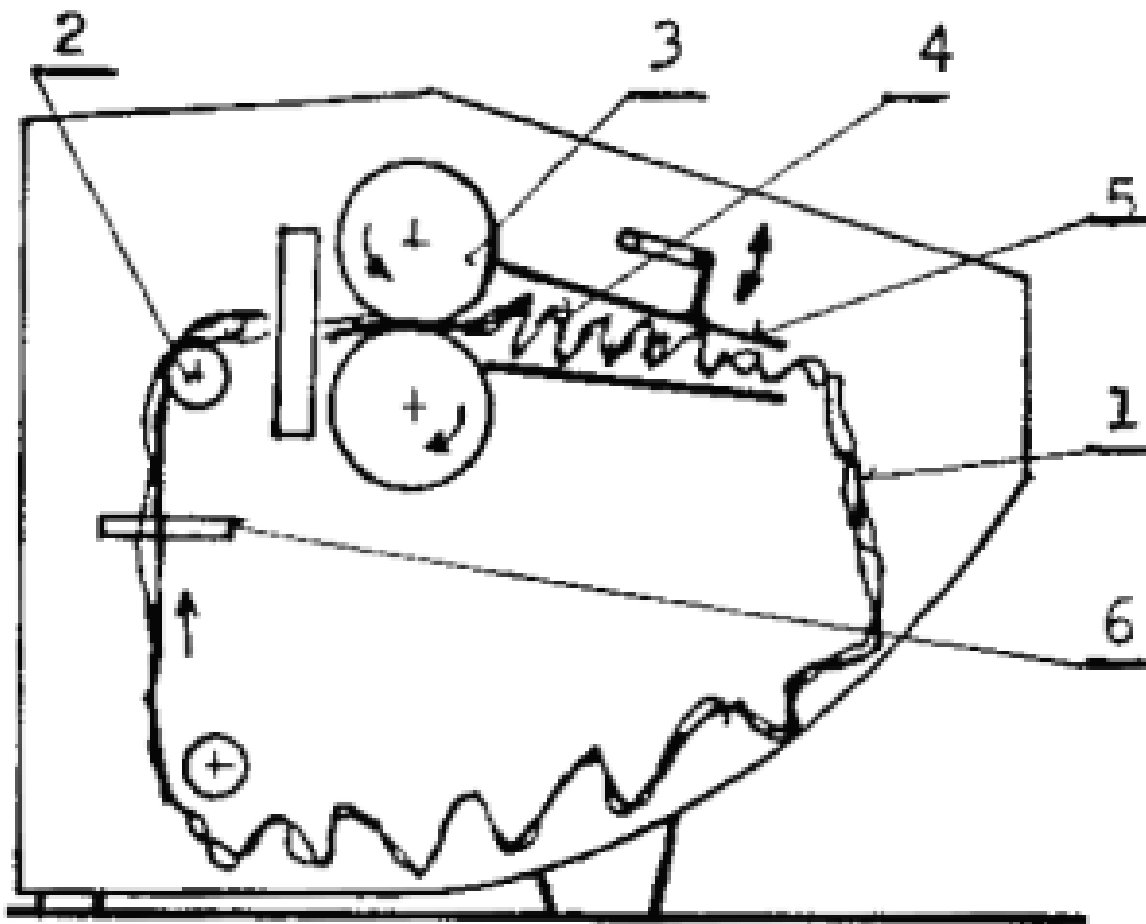
Vlastní valchování je zhušťování a zplst'ování povrchu textilií tlakem, tlučením, vlhkostí a teplem na valchovacích strojích. Známé jsou:

kladivové a *válcové* valchy, pleteniny se valčují na *bubnových* strojích.

Například na válcovém stroji probíhá zboží rychlostí 100-150 m/min. po dobu 60-90 minut. Způsoby valchování:

- Neutrální valchování se provádí v alkalickém prostředí mýdlem a uhličitánem sodným.
- Na kyselou valchu se používá kyselina mravenčí, octová nebo sírová. Tento postup je vhodný pro silné zplstění, které zcela zakryje strukturu vazby textilie.

Textilie se může valchováním srazit až o 40 %.



Valcha válcová - 1— provazec, hadice, 2— vodící válečky, 3— pracovní – valchovací válce, 4— pěchovací kanál, 5— přitlačná deska, 6— vodící žebřík se zářžkou



Valcha KLADIVOVÁ – HISTORICKÁ VERZE ZE 17. STOLETÍ

je asi nejstarší valchovací stroj, jak dokazují např. kresby ze 17. století.

Funkce: Těžké bloky dopadající na textilii skládanou ve speciálně tvarované vaně vyvíjejí tlak potřebný k plstění. Materiál se zpracovává v plné šíři, valchují se především technické, velmi husté plsti v kyselém prostředí. S kladivovým strojem se dají (oproti jiným valchám) valchovat i materiály s obsahem až 70 % umělých vláken.

2. LANOLÍN

LANOLÍN



**Na pohled nic
zvláštního**

**Pro kosmetiku se
dále čistí, aby byl
BEZBARVÝ**

**Surová vlna z
jedné ovce (jedno
stříhání) obsahuje
100 – 300 ml
lanolínu**

Není to glycerid!

Lanolin (latinsky *Lanolinum*, původem z *lāna*, "vlna", a *oleum*, "olej"), též nazývaný *Adeps Lanae*, je žlutá

mazlavá látka vylučovaná mazovými žlázami zvířat tvořících vlnu, převážná lidstvem používaná část pochází od ovce domácí. Chemicky je lanolin příbuzný s voskem, lze použít jako mast na kůži nebo jako vosk na ochranu proti vodě; též se využívá jako surovina při výrobě krémů na boty. Vodovzdorné vlastnosti lanolinu chrání ovce proti promočení jejich vlny. Některé druhy ovcí produkují velká množství lanolinu a ten pak lze získávat lisováním vlny mezi válci. Z vlny se při zpracování (na přízi nebo plst) odstraňuje většina nebo všechno lanolin.

Chemické složení

Chemicky je lanolin vosk, je směsí esterů mastných kyselin s alkoholy o velké molární hmotnosti. V lanolinu bylo identifikováno více než 180 různých kyselin a 80 alkoholů. Teplota tání je okolo 40 °C. Lanolin je nerozpustný ve vodě, může s ní však tvořit velmi stabilní emulze. V určité době byl název Lanolin používán jako ochranná známka pro přípravek z ovčího a vepřového tuku a vody. [1]

Použití

- **Kosmetika (změkčuje a zjemňuje pokožku; různé krémy)**
- Textilní průmysl (změkčovadlo; přidává se do některých pracích prostředků)
- **Kožedělný průmysl**
- **Lékařství a farmakologie (antibakteriální a hypoalergenní; podporuje hojení drobných popálenin; je použit pro výrobu vitamínu D3)**

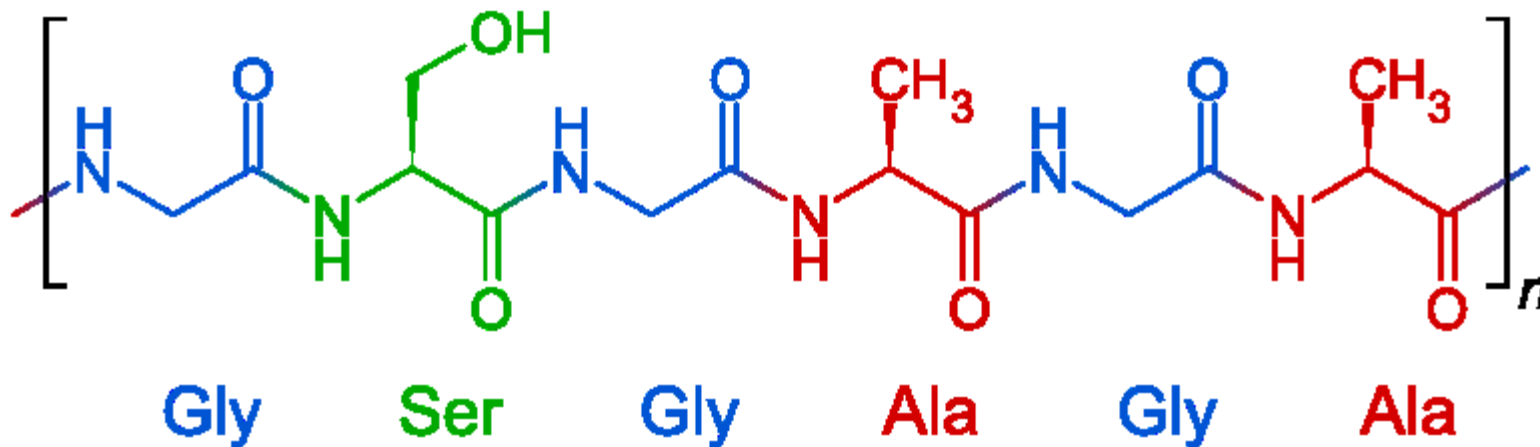
3. FIBROIN

Kde se vyskytuje FIBROIN?

- **PŘÍRODNÍ HEDVÁBÍ**
- **PAVOUČÍ SÍŤ** Pavoučí hedvábí je proteinové vlákno z výměšků pavouků druhu Argiope a Nephila.
- **SEKRET NOČNÍCH MOTÝLŮ**

PŘÍRODNÍ HEDVÁBÍ

- Převážná část přírodního hedvábí se získává z výměšků housenky [bource morušového](#). Je to jediné „nekonečné“ přírodní textilní vlákno.
- **Tento FIBROIN má typickou PRIMÁRNÍ STRUKTURU**



Vlastnosti vláken	Přírodní hedvábí	<u>Polyamid</u> (PA 6)	<u>Polyester</u> (PES)	<u>Viskoza</u> (CV)
Hustota g/cm ³	1,25	1,14	1,33	1,52
Tloušťka <u>dtex</u>	1,17	1,0	1,1	1,4
Relat. pevnost cN/dtex	3-5	3-6-7,5	3,8-7,2	1,8-3
Pevnost za mokra (%)	85	85	95-100	60
Tažnost (%)	24	23-55	50-70	15-30
Navlhavost (%)	30	3-4,5	0,3-0,4	28
Svět. spotřeba (1000 t)	107×	3.500	14.500	500

Tabuľka 11.1. Aminokyselinové zloženie (%) fibroínu niektorých druhov prírodného hodvábu (Hearle 1966, Keil a Šormová 1959)

Aminokyselina	<i>Bombyx mori</i>	Tussah Caligula	Tussah II	<i>Anaphe</i>	<i>Chrysopa flava</i>
Glycín	43,58	23,6	23,9	41,7	23,5
Alanín	29,6	39,4	47,2	52,1	50,2
Serín	11,67	10,47	14,80		40,7
Kyselina asparágová	1,35	4,2	7,5		3,0
Kyselina glutámová			1,46		
Tyrozín	4,79	4,35	10,6		
Histidín	0,44	2,23	1,55		
Arginín	1,73	9,23	5,41	2,1	1,8
Prolín	0,39	0,28	0,43		
Tryptofán	0,38	1,99	2,74		
Lyzín			0,17		
Leucín a izoleucín			1,27		
Fenylalanín			1,06		
Treonín			0,2		

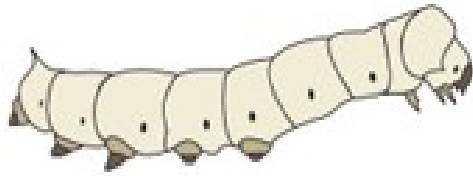


10. 11. 2014

PŘÍRODNÍ POLYMERY PŘF MU
10 2015 BÍLKOVINNÁ VLÁKNA II

72



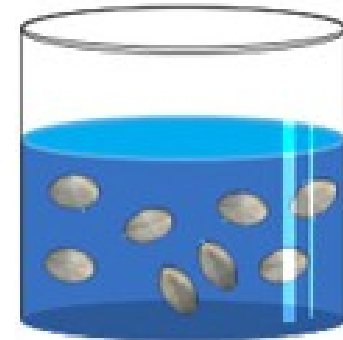


SILK WORM

1) THE MOTHS NEED TO BE IN A VERY HEALTHY CONDITION TO BE ABLE TO PROPERLY BREED. THE WORMS COVER THEMSELVES IN SILK DURING THE SPINNING PROCESS.

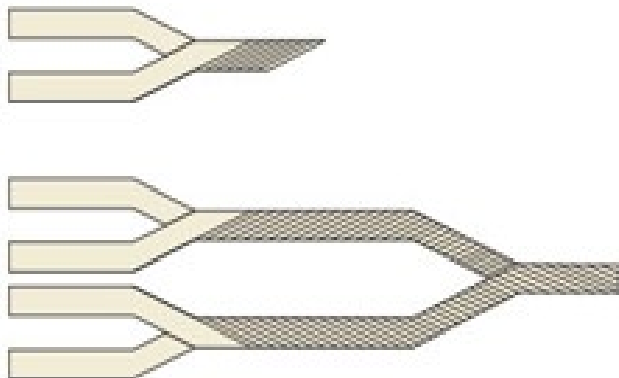


SILK COCCON

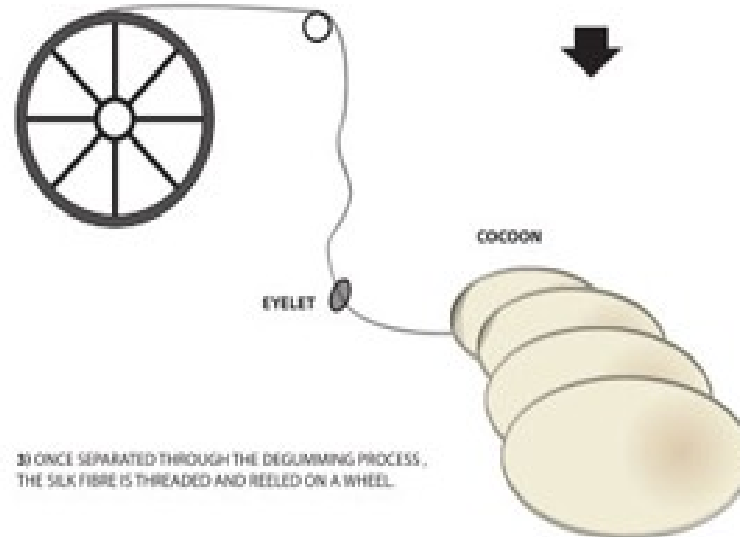


2) AS PART OF THE SEPARATION OF SERICIN (GLUE) FROM FIBROIN (USABLE SILK), THE DEGUMMING PROCESS IS STARTED. 5 DIFFERENT METHODOLOGIES COULD BE USED IN ORDER TO PERFORM SUCH A SEPARATION.

WEAVING



4) THE SILK FIBRE IS SOAKED WITH OIL, DRIED AND WEAIVED IN A PARTICULAR WAY (SENSE OF NATURE DEVELOPED THE CROSS VENT WEAVING TECHNOLOGY), THIS TWISTING DETERMINES HOW RESISTANT THE FIBRE WILL BE.



3) ONCE SEPARATED THROUGH THE DEGUMMING PROCESS, THE SILK FIBRE IS THREADED AND REELED ON A WHEEL.





10. 11. 2014

PŘÍRODNÍ POLYMERY PŘF MU
10 2015 BÍLKOVINNÁ VLÁKNA II

75

Silk fibres are a continuous protein fibre created from natural processes and extracted from cocoons, which means that these fibres can retain the properties that are associated with the chemicals produced by the silkworm. When secreted by the silkworm, the natural state of the fibre is a single silk thread made up of a double filament of protein material (fibroin) glued together with sericin, an allergenic and gummy substance that is normally extracted during the processing of the silk threads.

EXTRACTING RAW SILK

The production process of silk can seem deceptively simple but indeed **has several steps**. In fact, the process of creating silk fibres of the highest quality take a few weeks to complete.

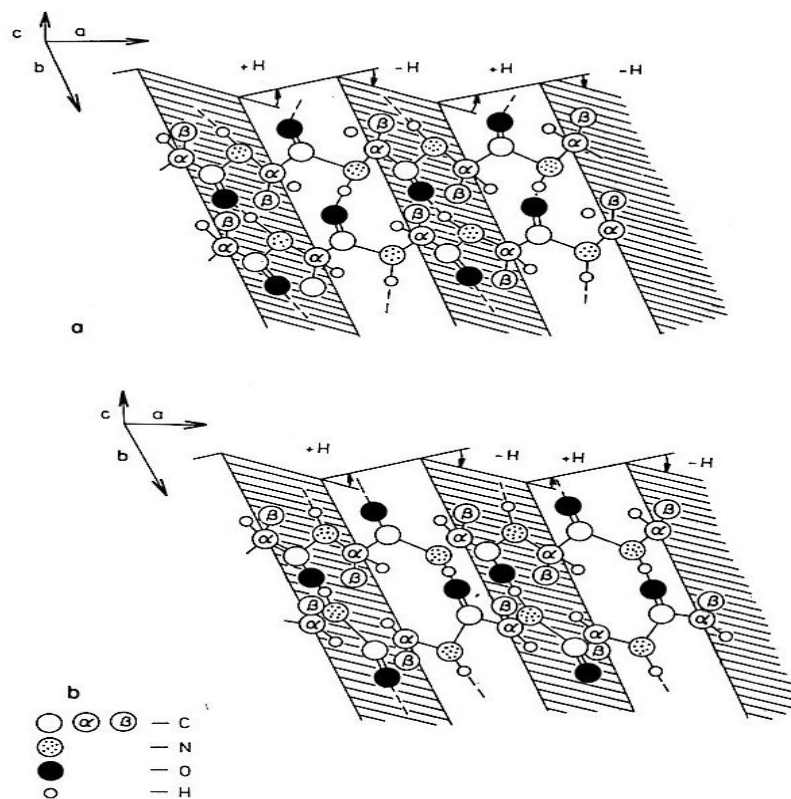
- 1. First**, the new born larvae of the **silkworms are kept in a warm and stable environment** and given plenty of mulberry leaves, their favourite diet.
- The **silkworms naturally produce cocoons** around themselves to pupate. This process is done through “spinning”: the worm secretes a dense fluid from its gland structural glands, resulting in the fibre of the cocoon.
- The **cocoons are sorted** carefully according to size and quality.
- Boiling water with soap is used **unravel the silk fibres from the cocoon**. This is known as the degumming process.
- The outer shell of **the cocoon is fed into into the spinning reel**, which is still often operated manually
- The long fibre** thread that are extracted from the cocoon **are then cleaned and stripped** from any deficiencies.

The degumming process

- **V KOKONU je vlákno propojeno SERICINEM, což je ROZPUSTNÝ GLYKOPROTEIN chránící vlákna FIBROINU**
- **SERICIN se rozpustí ve vroucí vodě a tak se uvolní vlákno**
- **ROZPUSTÍ SE I TUKY & VOSKY**
- **Ve vlákně zbude jen cca. 1 % popelovin (anorganika), jinak jen PROTEIN**

PŘÍRODNÍ HEDVÁBÍ TERCIÁRNÍ STRUKTURA

□ β skládaný list



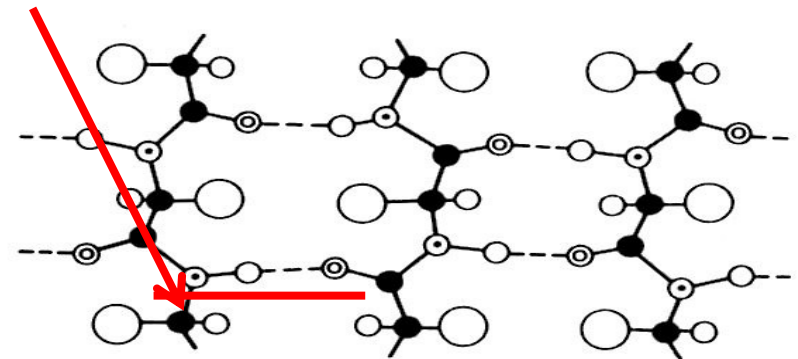
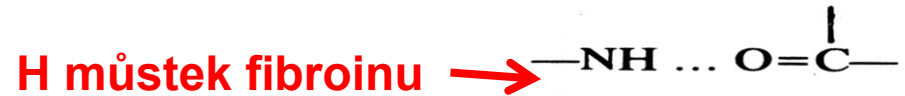
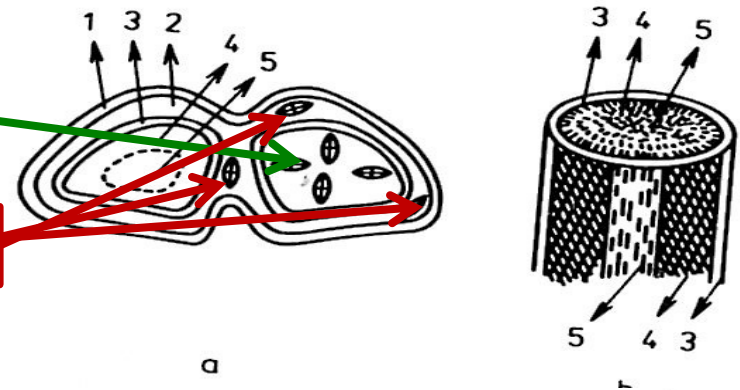
Obr. 4.11. Schéma znázorňujúca zriadenú polypeptidovú štruktúru: a) štruktúra so súhlasne orientovanými polypeptidovými reťazcami; b) štruktúra s nesúhlasne orientovanými polypeptidovými reťazcami. V smere osi a je reťazec viazaný kovalentnými väzbami, v smere osi b sú priradené reťazce viazané vodíkovými väzbami, v smere osi c sú jednotlivé vrstvy polypeptidových reťazcov viazané van der Waalsovými silami.

I VLÁKNO PŘÍRODNÍHO HEDVÁBÍ JE SLOŽITÝ ÚTVAR

PRIMÁRNÍ VLÁKNA

SEKUNDÁRNÍ VLÁKNA

Je to tzv. **DVOJVLÁKNO** spojené sericinem (tzv. HEDVÁDNÝ KLIH) o délce 3000 – 4000 m

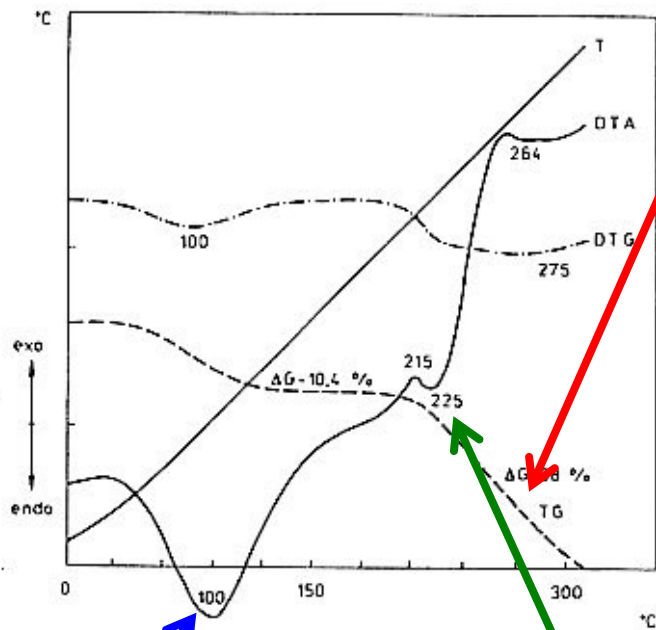


c

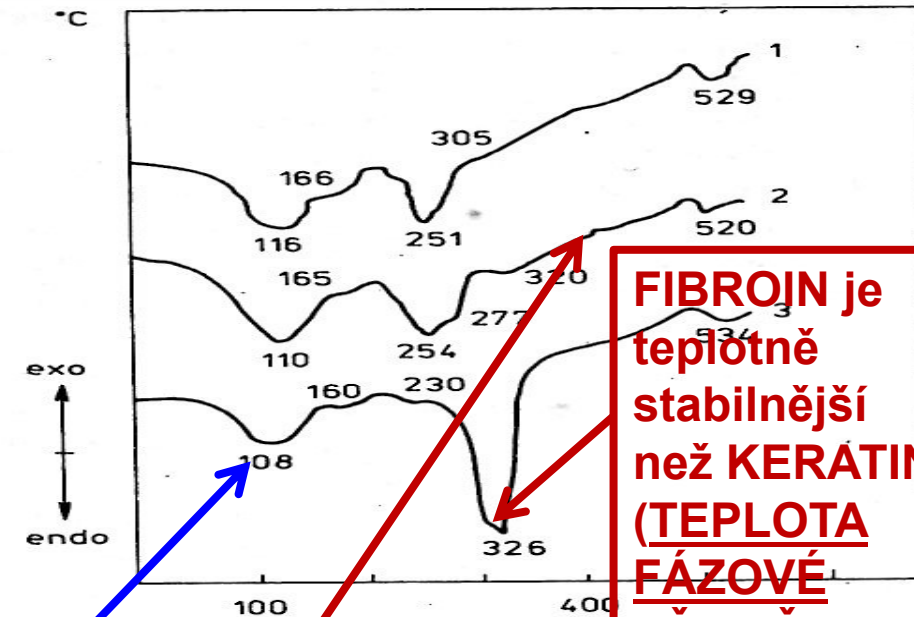
Obr. 11.1. Schéma priečného rezu vlákna prírodného hodvábu (a) a pozdĺžneho rezu fibroínového vlákna (b). — a) Priečný rez vlákna prírodného hodvábu: 1 — pokožka sericínu, 2 — jadro sericínu, 3 — kutikula fibroínového vlákna, 4 — jadro fibroínového vlákna, 5 — centrálna zóna fibroínového vlákna; b) pozdĺžny rez fibroínového vlákna: 3 — pokožka fibroínového vlákna, 4 — jadro fibroínového vlákna, 5 — centrálna zóna fibroínového vlákna; c) schéma polypeptidových reťazcov fibroínu v antiparalelnej konformácii (Joly 1965).

Fázové přeměny KERATINU versus FIBROINU

NA VZDUCHU > OXIDACE > SPALOVÁNÍ UŽ PŘI cca. 230 °C



Obr. 12.19. DTA a TG krivky 100 % vlny při ohreve do 300 °C na vzduchu.



Obr. 12.18. DTA krivky: 1 — ľudských masov, 2 — mohérovej vlny, 3 — vláken prírodného hodvábu v dusíkatej atmosfére (Schwenker a Dusenbury 1960).

α Keratin (spirála) > β keratin (skládany list)

Odsušení vody

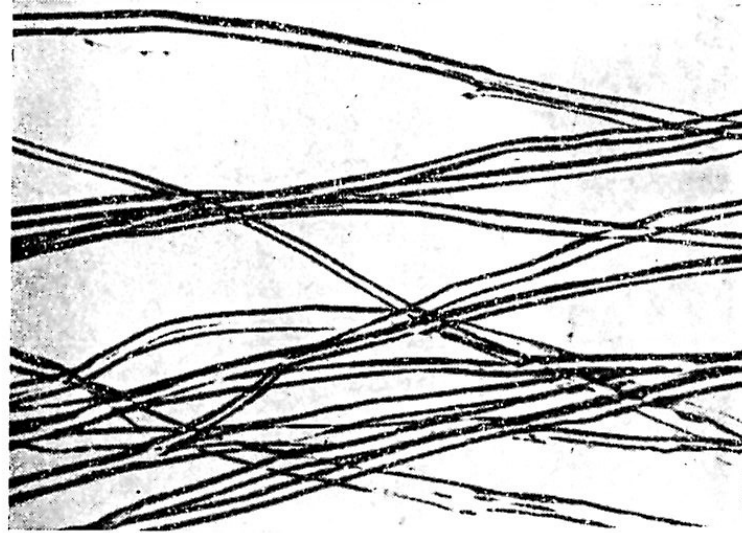
Rozklad v DUSÍKU je až u vyšších teplot a je pomalejší

CHEMICKÉ REAKCE A ROZPUSTNOST FIBROINU

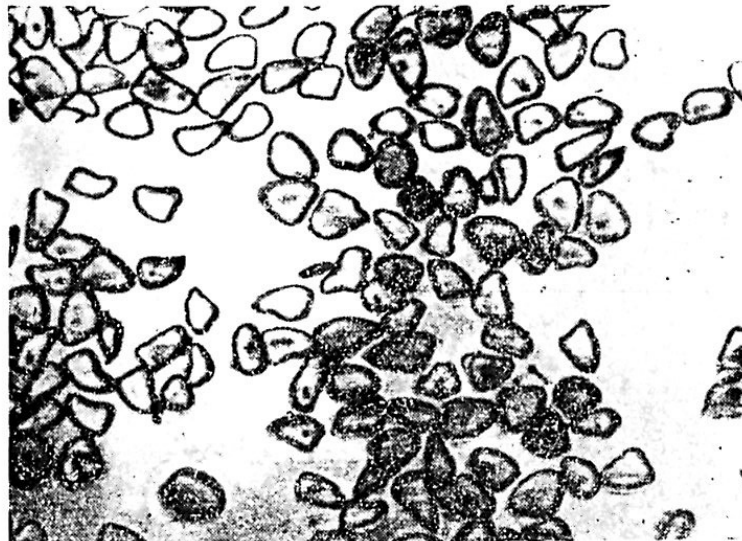
- ROZKLAD KYSELINAMI A ZÁSADAMI
- OXIDACE
- CHLÓR, ACETANHYDRID, SOLI ALKALICKÝCH KOVŮ A ZEMIN
- SOLI TĚŽKÝCH KOVŮ, HLAVNĚ CÍNU > bere až 100 %
> **ZATĚŽKÁVÁNÍ BOURCOVÉHO HEDVÁBÍ**
- **TVORBA PŘÍČNÝCH VAZEB**

• **VŠE DOPLNIT
PODLE HLADÍKA**

PŘÍRODNÍHO HEDVÁBÍ pod mikroskopem



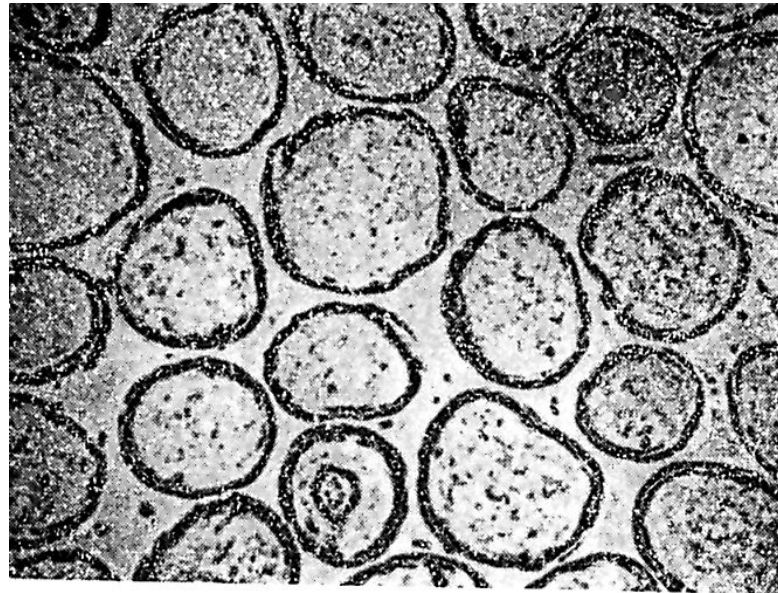
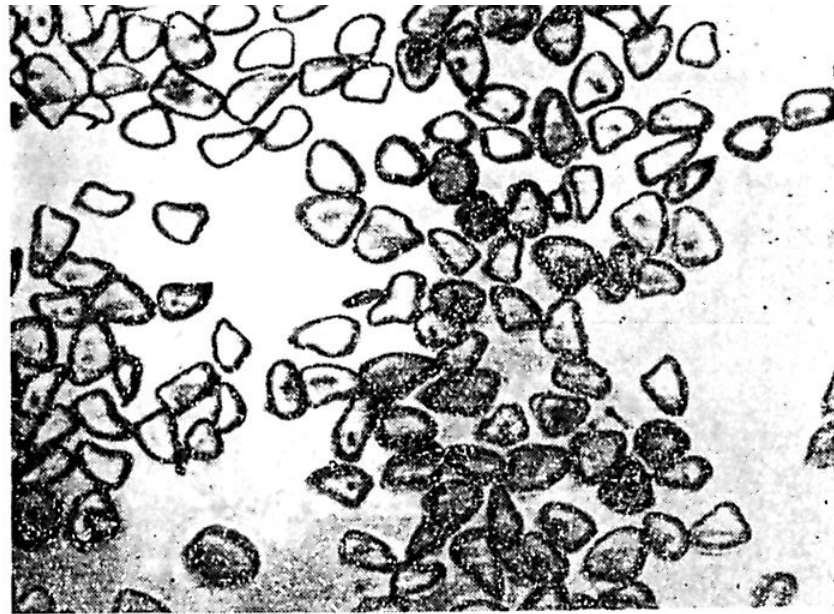
Obr. XIV.10.
Přírodní hedvábí
(zvětšeno 180 ×)



Obr. XIV.11.
Příčný řez přírodního hedvábí
(zvětšeno 500 ×)

Tloušťky vláken vlny a hedvábí při stejném zvětšení

Obr. XIV.11.
Příčný řez přírodního hedvábí
(zvětšeno 500 ×)



Obr. XIV.9.
Příčný řez vlněného vlákna
(zvětšeno 500 ×)

SUROVINOVÝ VÝZNAM PŘÍRODNÍHO HEDVÁBÍ

- **PŘÍRODNÍ HEDVÁBÍ je exkluzivní surovina**
- **Roční světová produkce je jen cca. 300 000 t/rok**
- **Hlavní producent je Čína**
- *Pokusy o pěstování bource morušového v tuzemsku skončily krachem*

Bílkovinná textilní vlákna a konzervátor - restaurátor

- **Vlna i hedvábí jsou napadány moly**
- **Vlna i hedvábí mají v řetězcích reaktivní skupiny a proto by měly být dobře barvitelné**
- **Krachem textilního průmyslu v tuzemsku mizejí i odborníci na textilní i chemické zpracování vlny i hedvábí**
- **To může způsobit potíže při restaurování textilií v vlny a hedvábí**
- **Hedvábí by SNAD bylo možno imitovat polyesterem**
- **U imitace vlny je problém šupinatého povrchu vlákna**