

# **PŘÍRODNÍ POLYMERY**

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

**RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.**

- 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**

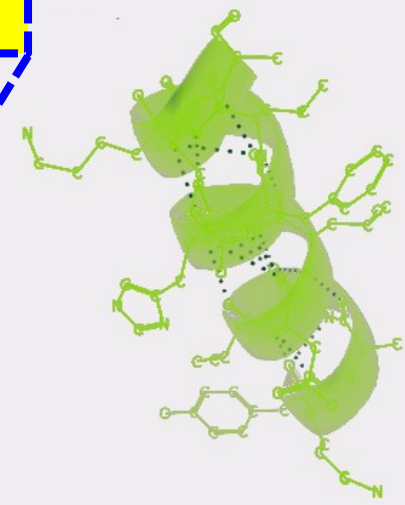
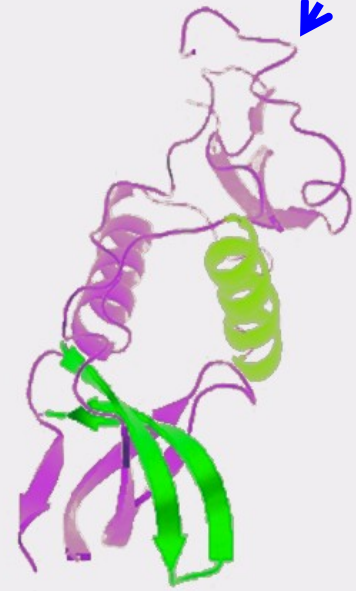
**3. Fibroin**

**Interakce v rámci  
jedné  
makromolekuly**

secondary structure

quarternary structure

tertiary structure



$\alpha$ -helix

**Dvě možnosti -  
struktury**

$\beta$ -sheet

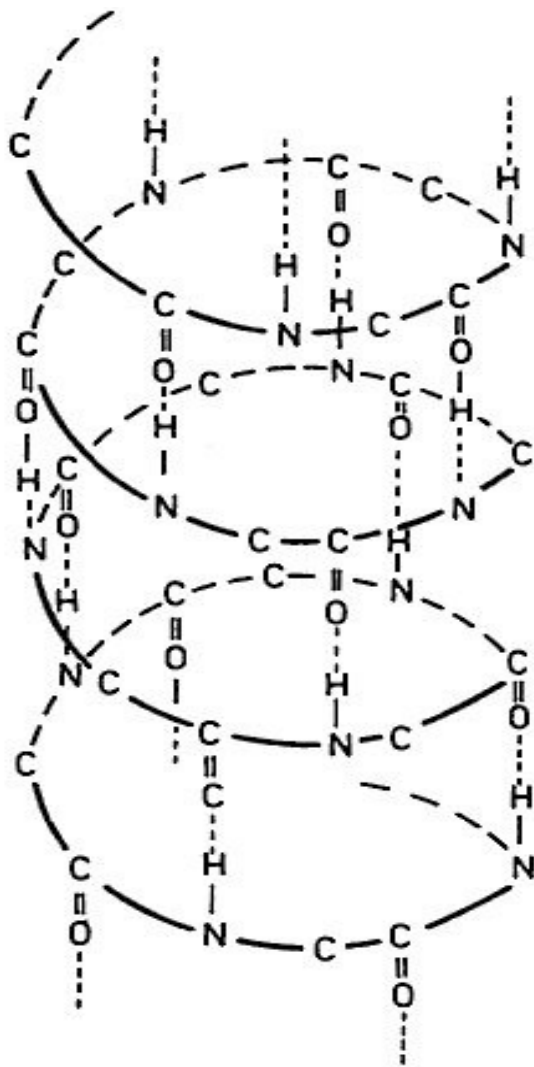
**Interakce v rámci  
VÍCE  
MAKROMOLEKUL**

primary structure

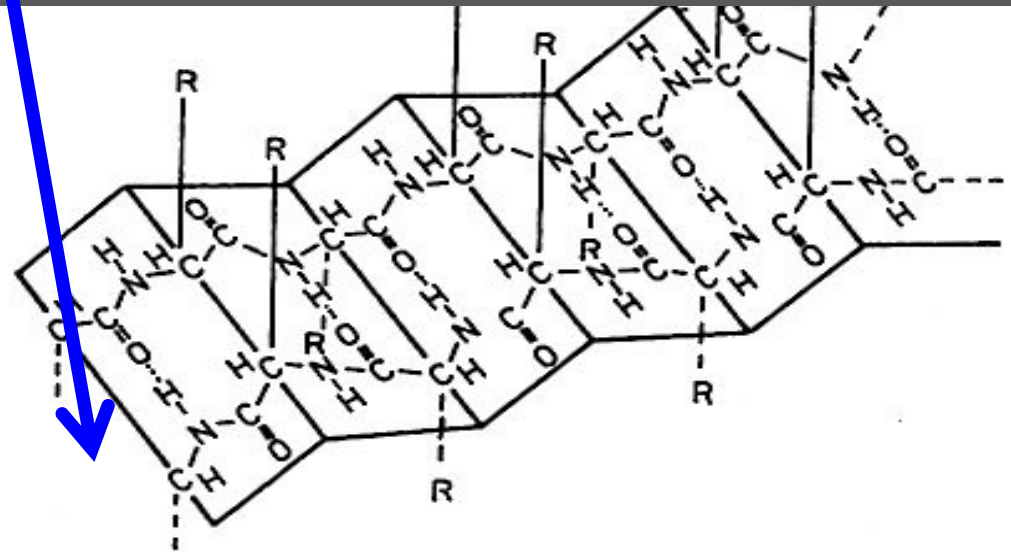
Tyr-Lys-Ala-**TOTO JE JEDNA MAKROMOLEKULA,**  
Asp-Trp-Trp-Glu-Ala **dole se točí zpět**

Asp-Trp-Trp-Glu-Ala

# SEKUNDÁRNÍ STRUKTURA proteinů II



**TOTO JE JEDNA MAKROMOLEKULA, na konci se točí zpět > proto se jedná o SEKUNDÁRNÍ STRUKTURU**



Obr. 6.4 Struktura složených listů bílkovin

◀ Obr. 6.3  $\alpha$ -Šroubovice ( $\alpha$ -helix) bílkovin

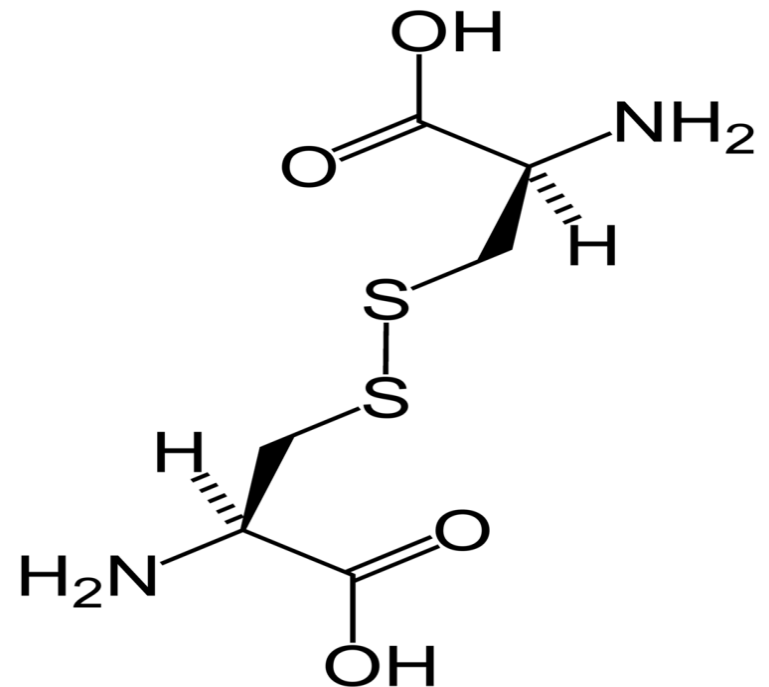
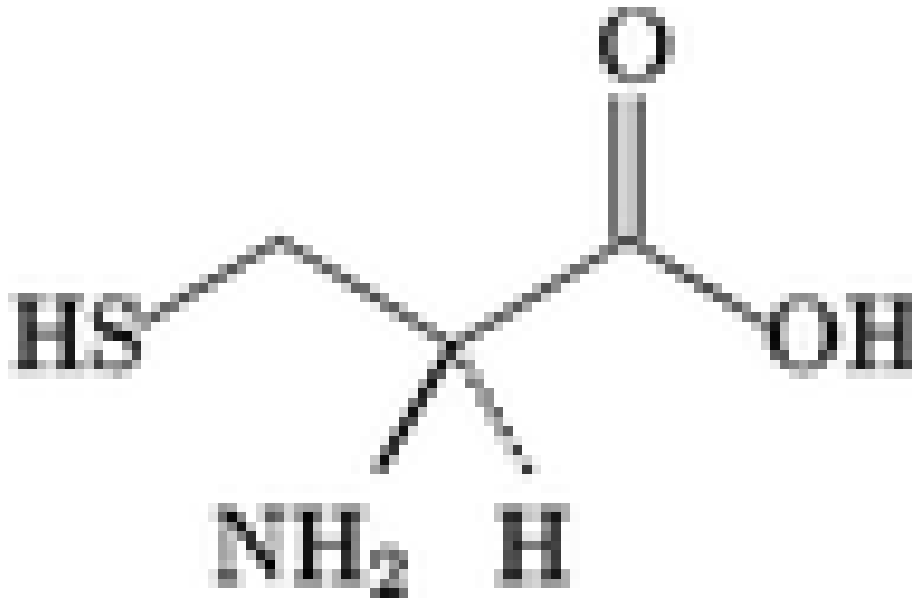
# 2. Keratin

## **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

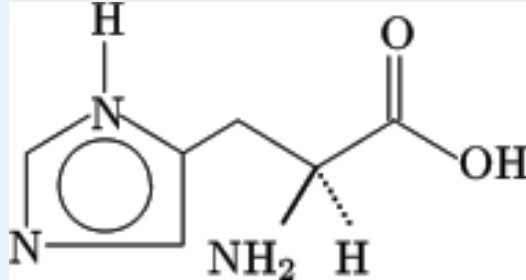
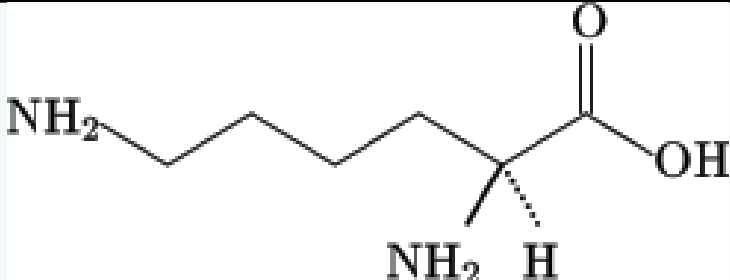
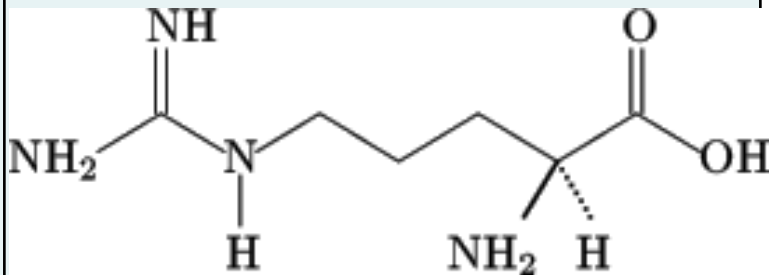
- Bílkovinné řetězce jsou **SÍŤOVANÉ** přes **SULFIDICKÉ MŮSTKY (-S-S-)** vytvořené přes -SH skupiny **CYSTEINU vzniká CYSTIN**





# Čím se vyznačuje KERATIN 2

- POMĚR (přibližný) TŘÍ AMONIKYSELIN

AMINOKYSELINA	PODÍL	VZOREC
<b>HISTIDIN</b>	1	 <p>Chemical structure of Histidine: A five-membered imidazole ring is attached to a methylene group, which is further attached to the alpha-carbon of an amino acid backbone. The alpha-carbon is bonded to a hydrogen atom (dashed bond), an amino group (NH<sub>2</sub>, wedge bond), and a carboxyl group (COOH). The imidazole ring has a hydrogen atom on the nitrogen at the top position.</p>
<b>LYZIN</b>	4	 <p>Chemical structure of Lysine: A long aliphatic chain consisting of six methylene groups is attached to the epsilon-carbon of an amino acid backbone. The alpha-carbon is bonded to a hydrogen atom (dashed bond), an amino group (NH<sub>2</sub>, wedge bond), and a carboxyl group (COOH). The epsilon-carbon is bonded to an amino group (NH<sub>2</sub>).</p>
<b>ARGININ</b>	12	 <p>Chemical structure of Arginine: A long aliphatic chain consisting of four methylene groups is attached to the nitrogen of a guanidino group. The alpha-carbon is bonded to a hydrogen atom (dashed bond), an amino group (NH<sub>2</sub>, wedge bond), and a carboxyl group (COOH). The guanidino group consists of a central nitrogen atom bonded to two amino groups (NH<sub>2</sub>) and one imino group (=NH).</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! Jinak ráno vytáhnete jen držadlo.**
- **Nejdůležitějším keratinovým vláknem je OVČÍ VLNA**

# Čím se vyznačuje KERATIN 5

Vazba -S-S-

TO SE MI ZDÁ MOC

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 12
Tyrozín	4,7	2,2—3,0	5,6	2,0—2,2	3,5 10
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
<b>Cystín</b>	<b>1,54</b>	<b>16,6—18,0</b>	<b>15,7</b>	<b>6,8—8,2</b>	<b>14,4 9</b>
Metionín	1,64	0,7—1,0	2,2	0,4—0,5	0,5 11
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	

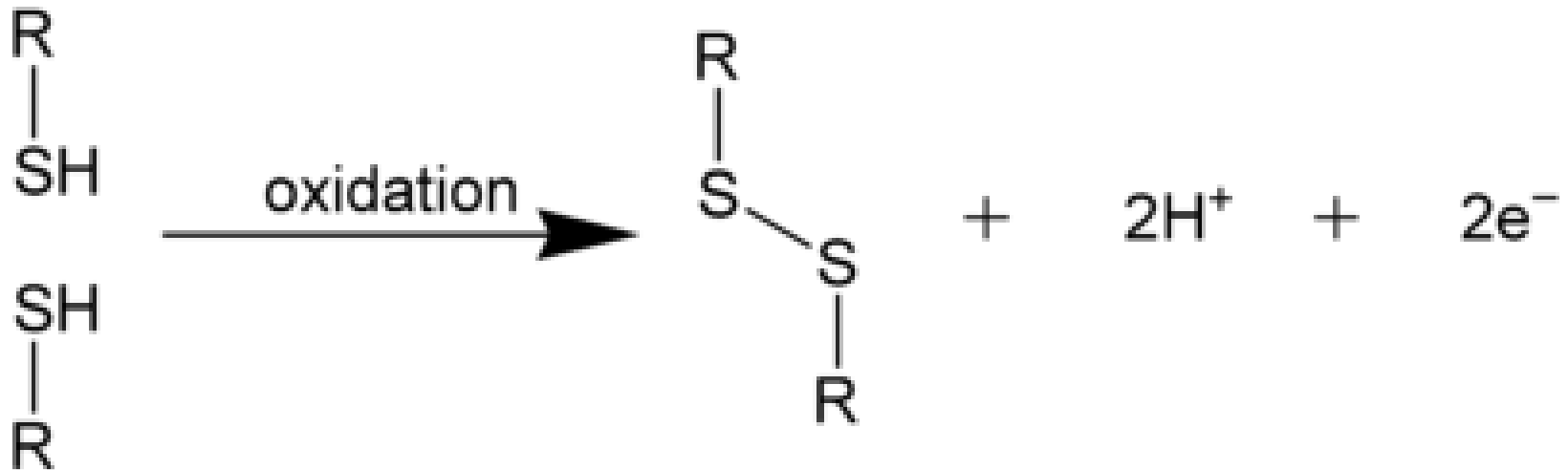
Složení  
KERATINU je  
tedy různé  
pro různé  
útvary I PRO  
RŮZNÉ  
ŽIVOČICHY  
(NENÍ V TÉTO  
TABULCE)

Někdy je  
KERATIN dělen  
na MĚKKÝ  
(cca. 2 %  
cysteinu) a  
TVRDÝ (do 20  
% cysteinu)

**MĚKKÝ KERATIN - peří slepic a kuřat, snadněji se štěpí kyselinami nebo zásadami na aminokyseliny > KRMIVO**

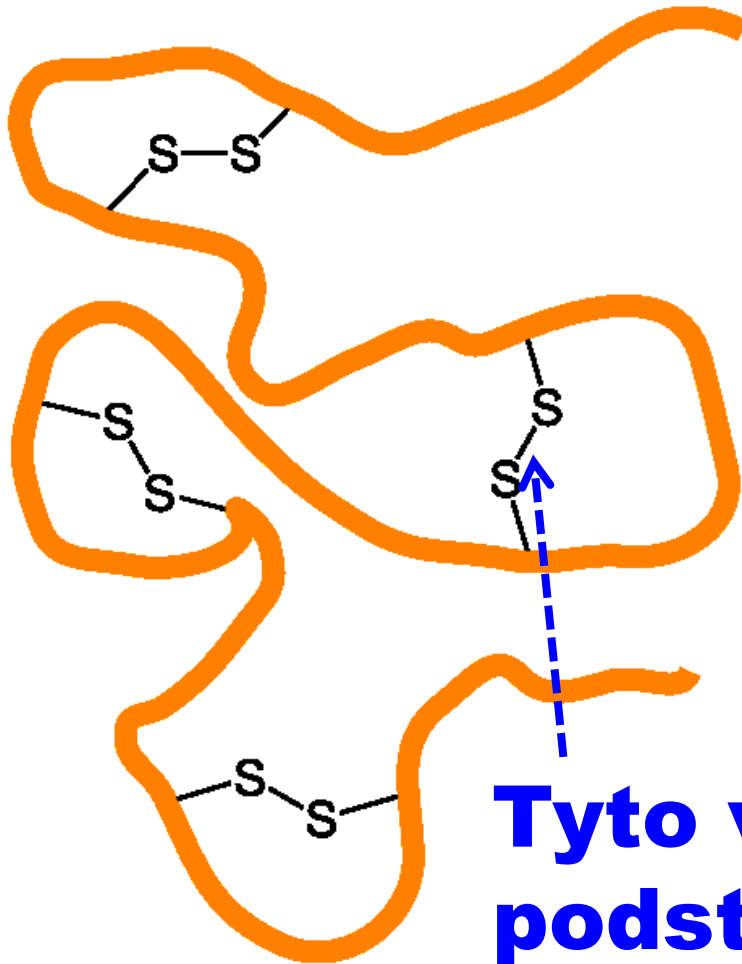
## Čím se vyznačuje KERATIN 6

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

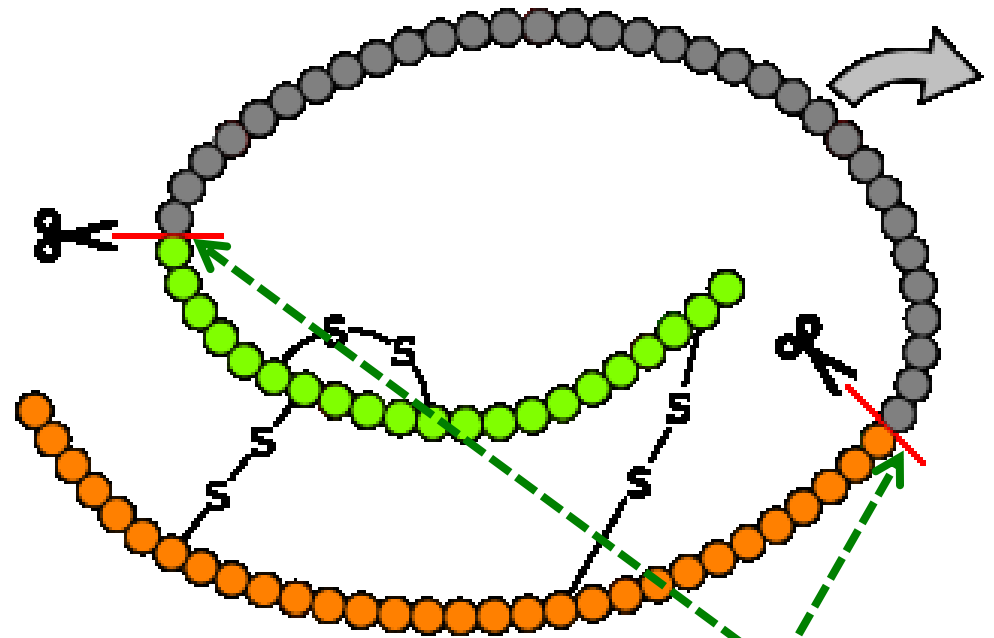


**Dva cysteiny > jeden CYSTIN**

# Čím se vyznačuje KERATIN 7



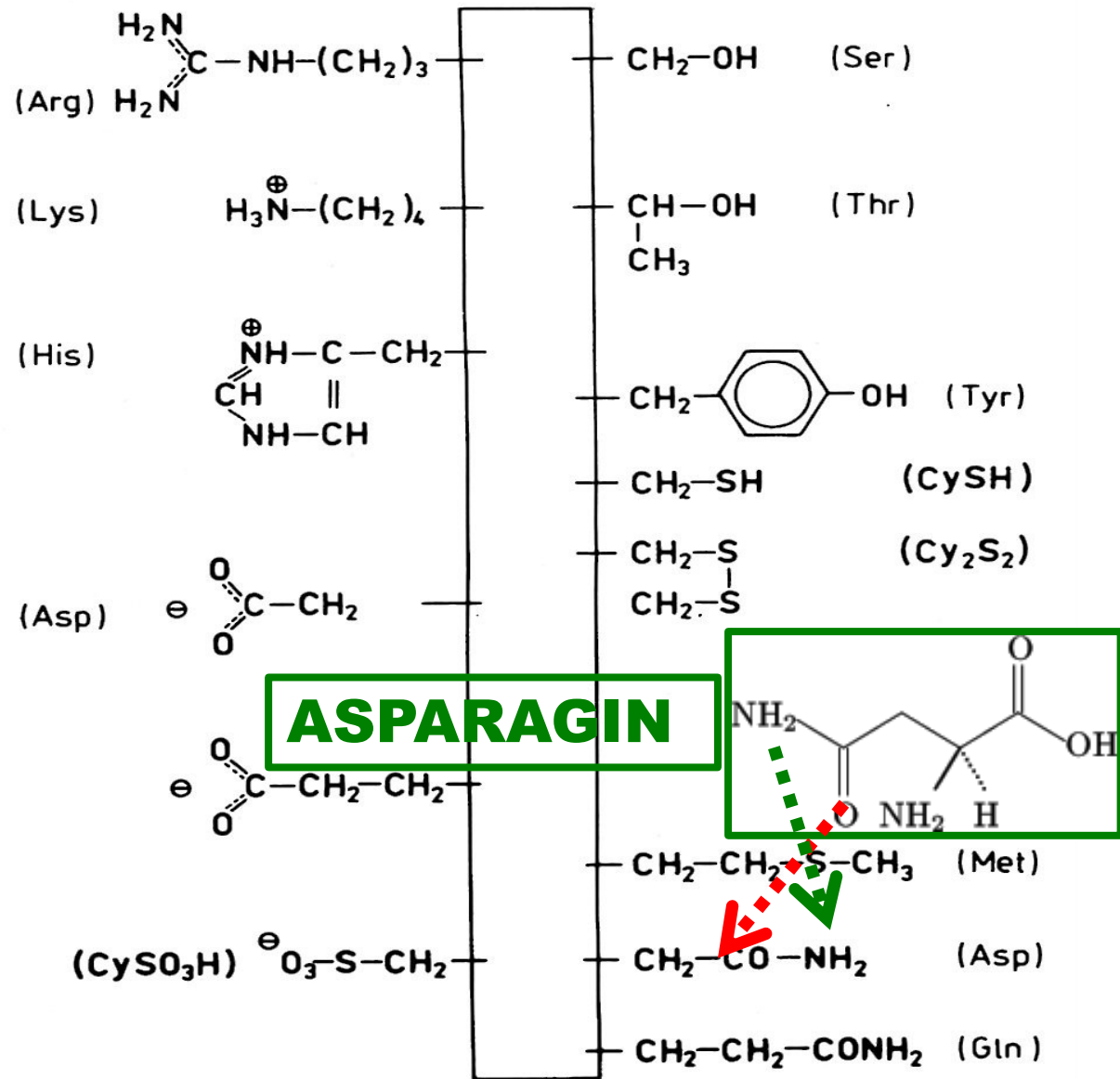
**Tyto vazby jsou  
podstatou TRVALÉ  
ONDULACE vlasů**



**Enzymatické  
štěpení  
hlavního  
řetězce**

# Čím se vyznačuje KERATIN 8

**KERATIN**  
je tedy  
chemicky  
značně  
reaktivní  
vlákno



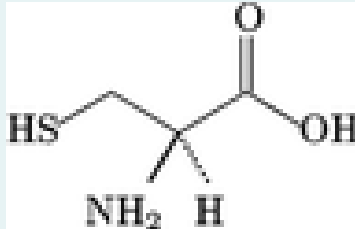

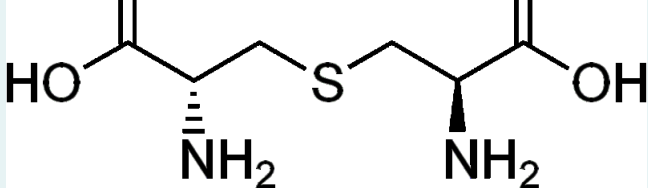
Obr. 12.4. Reaktivné miesta postranných reťazcov AMK v keratíne.

# 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
	leucín	643
	izoleucín	275
	prolín	570
	fenylalanín	239
	tryptofán	32
	glycín	749

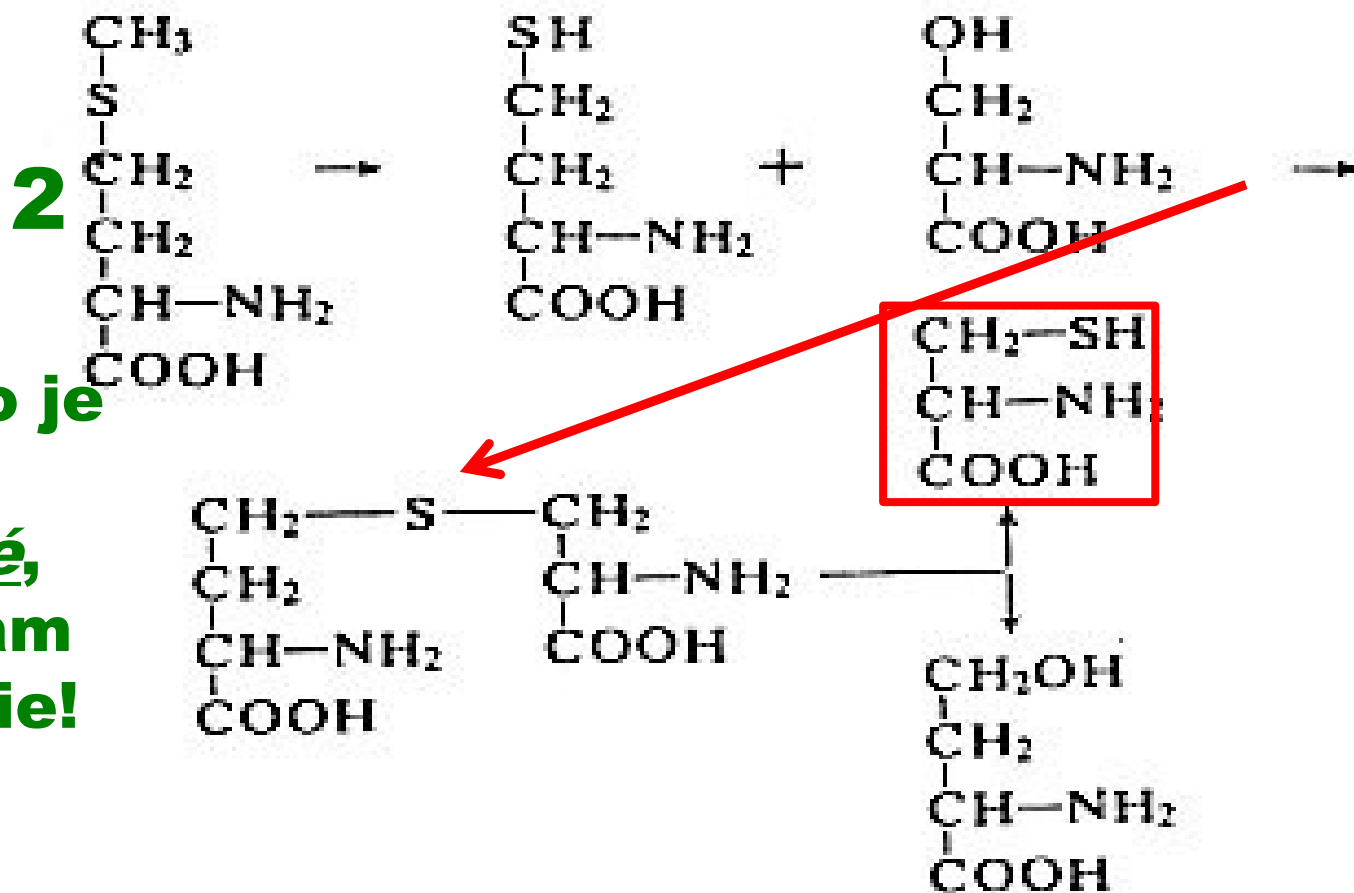
# Čím se vyznačuje KERATIN 10

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



# Biosyntéza CYSTEINU

**POZOR! Toto je jen schematické, nevychází tam stechiometrie!**



Obr. 12.5. Biosyntéza cysteinu tzv. cystationovým mechanismem.

# Přeměny disulfidického můstku v KERATINU INTER (v rámci RŮZNÝCH makromolekul) > INTRA (v rámci jedné makromolekuly)

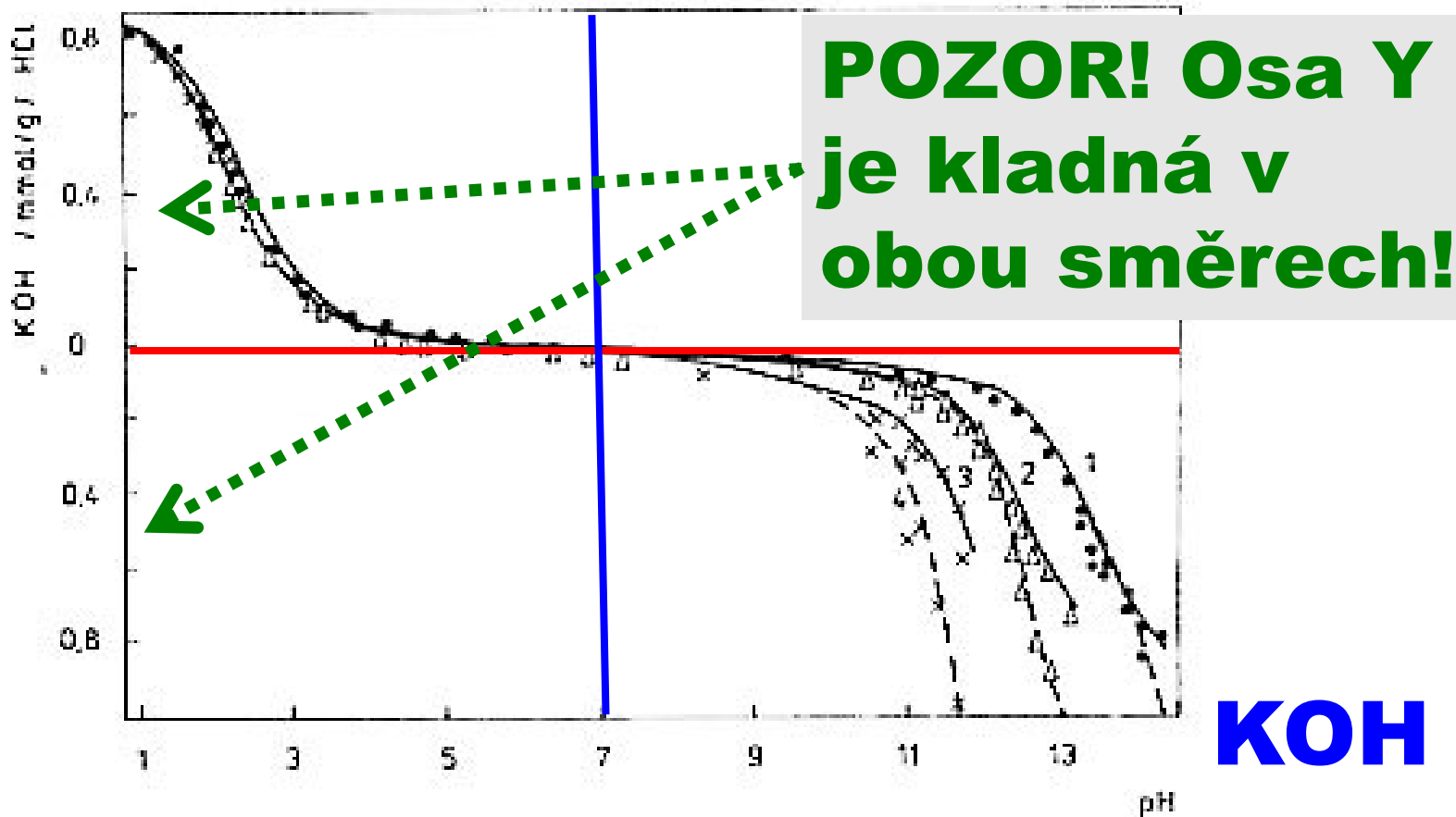


## Proč mokrá vlina asi hřeje?

Tabulka 12.9. Hodnoty hydratačních tepel při 20 °C při interakci s vodou a hodnoty interakčních tepel vlasy s alkoholy (Kozłowski a Balcerzyk 1969)

Činidlo	Mólový objem při 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

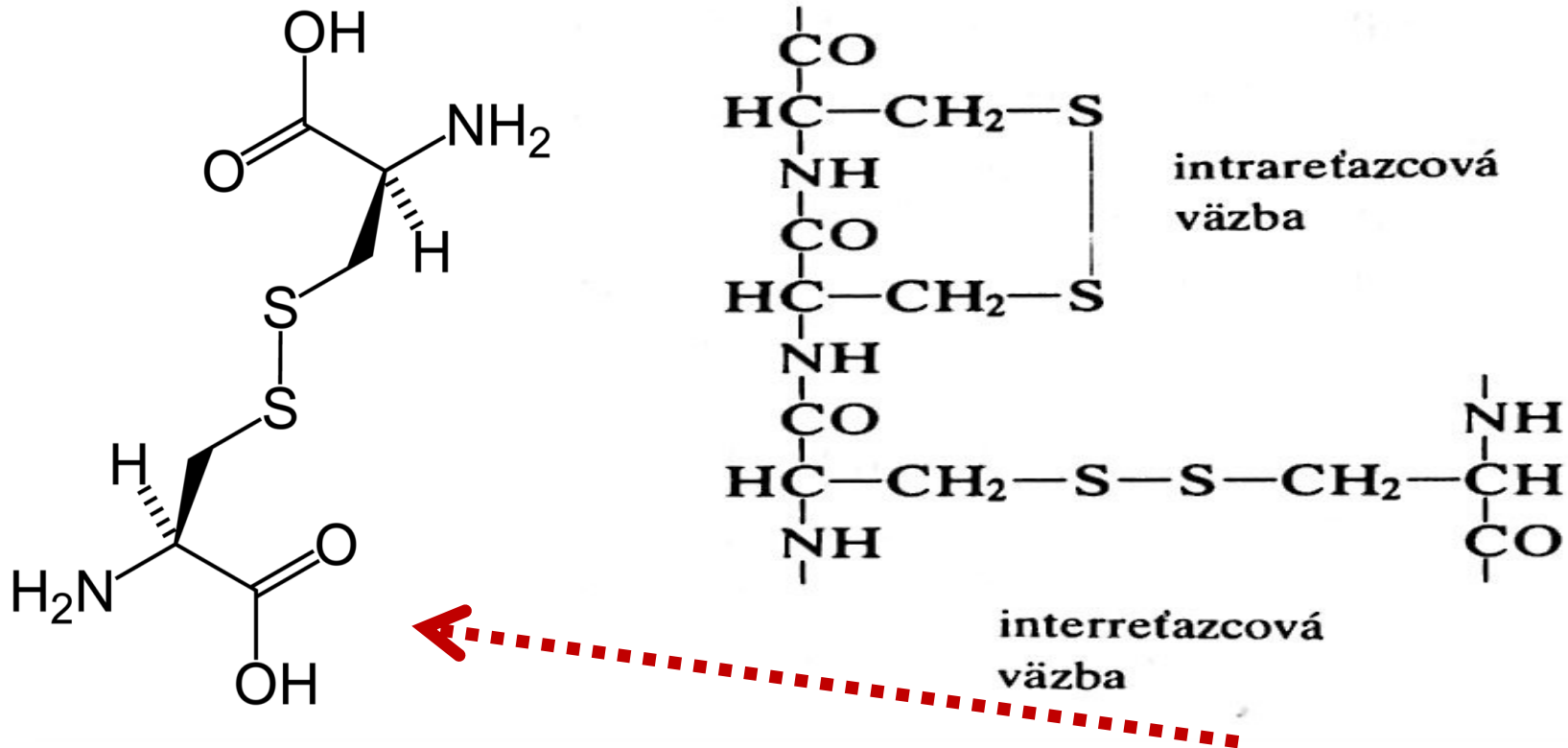


Obr. 12.14. Interakcia vlny s roztokmi HCl a KOH (mmol/g) v závislosti od pH: 1 — pri 0 °C, 2 — pri 25 °C, 3 — 40 °C a 4 — 50 °C.

# Reaktivita KERATINU 1

- Je založena na reakcích CYSTEINU

Cystín sa môže viazať interreťazcovo a intrareťazcovo :



**Dva cysteiny > jeden CYSTIN**

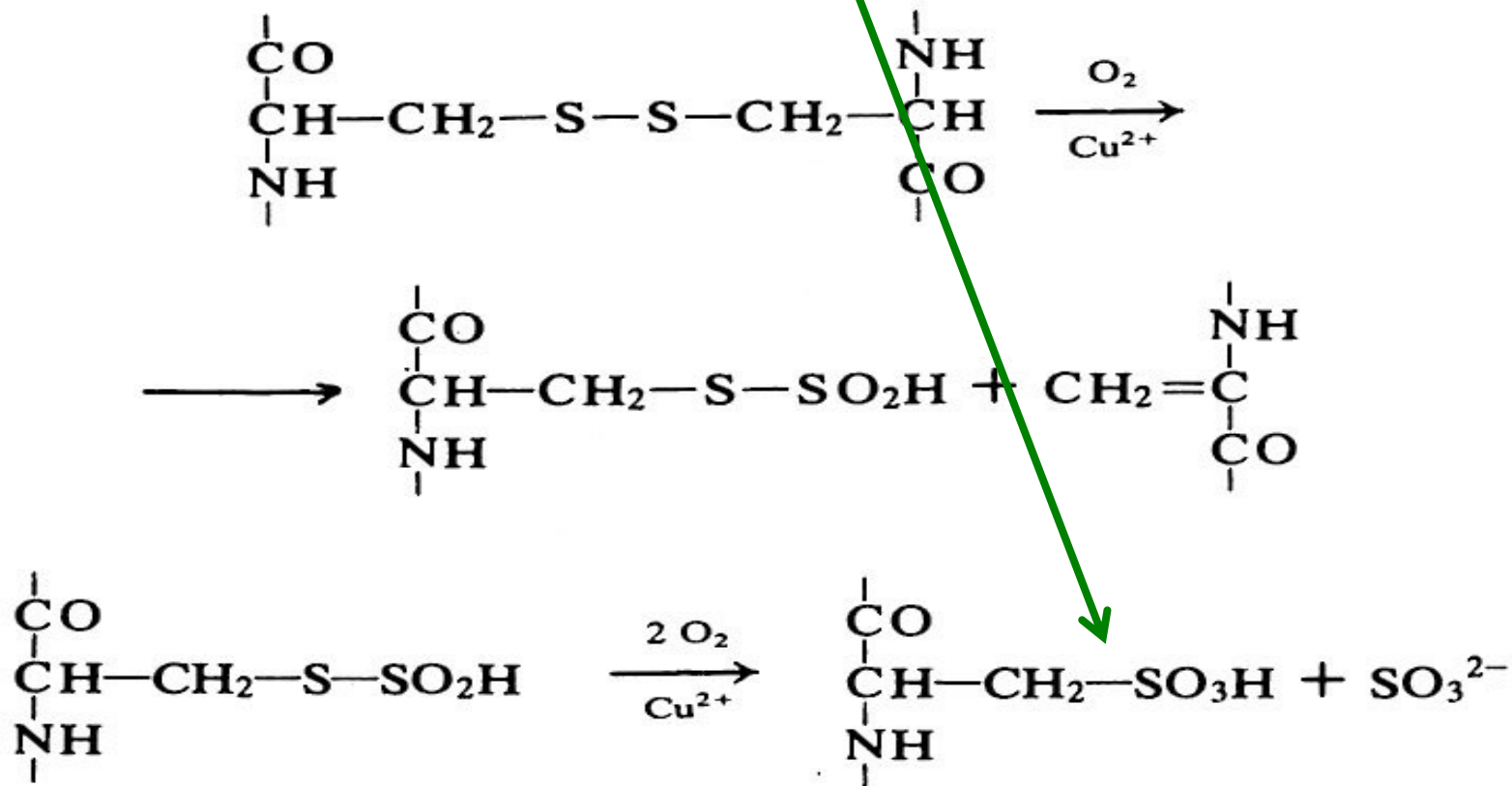
# **Reaktivita KERATINU 2**

## **PROBÍHÁ HLAVNĚ NA DISULFIDICKÉM MŮSTKU**

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

# Reaktivita KERATINU 3

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



# 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

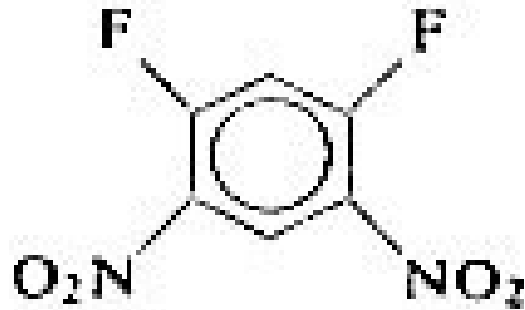
Až na malé výjimky se vlna liší od jiných textilních vláken tím, že obsahuje kovalentní příčné vazby, které spojují hlavní peptidické vazby řetězce. Následkem příčných vazeb je vlna nerozpustná v polárních rozpouštědlech, má omezenou bobtnavost a relativně vysokou pevnost zamokra. Tyto vlastnosti mohou 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.

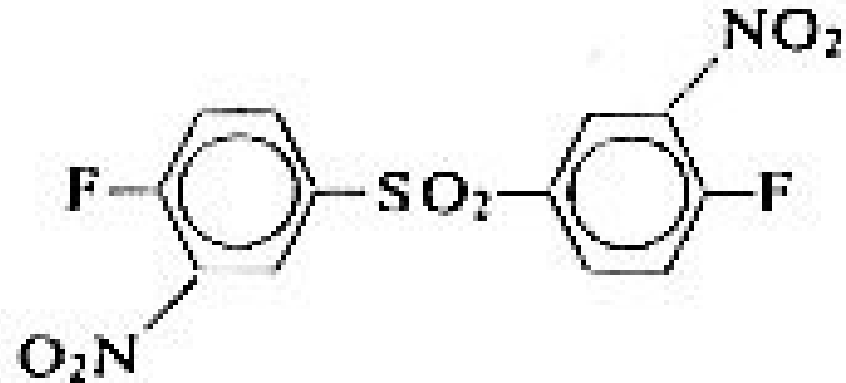
Příčné vazby se zvětšenou chemickou odolností mohou být vytvořeny ve vlně rozštěpením disulfidických vazeb a jejich záměnou za stálejší příčné vazby nebo reakcí s polyfunkčními sloučeninami, které se mohou spojit s reaktivními aminogrupami, imidoskupinami, karboxylovými nebo fenolickými bočními skupinami.

# Sít'ování KERATINU 1

## Sít'ovací činidla



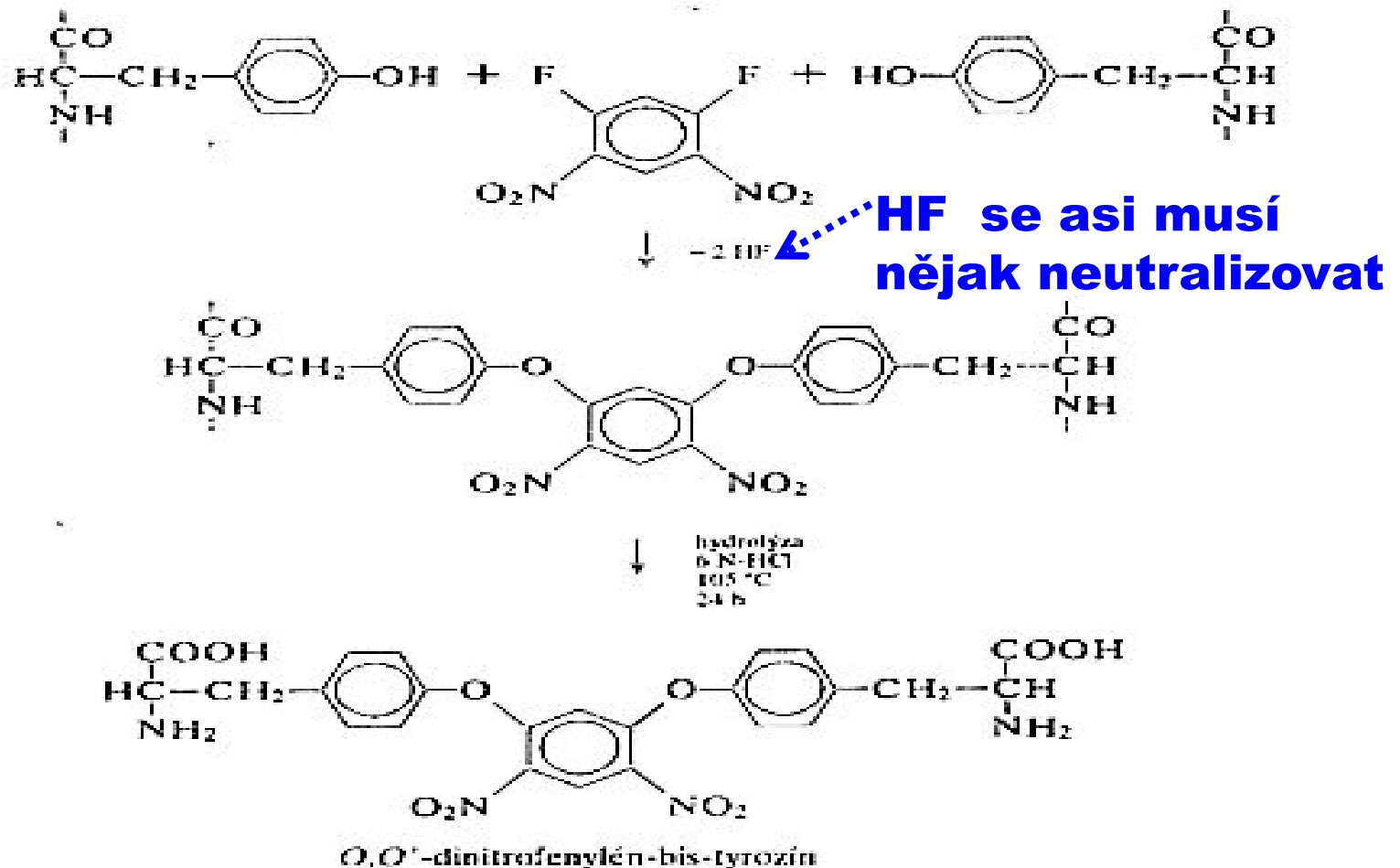
FFDNB



FF-sulfón

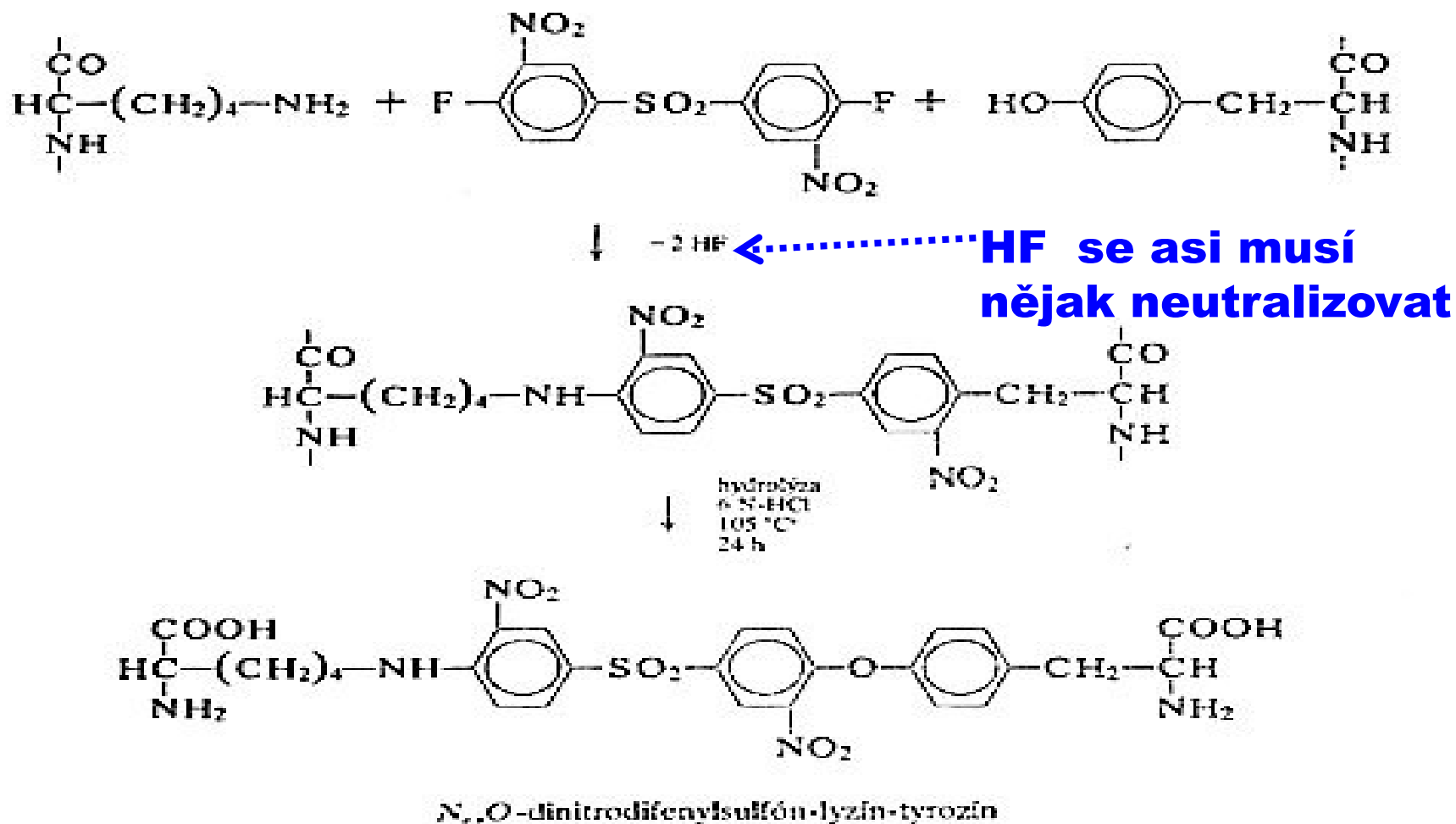


# Sít'ování KERATINU 2



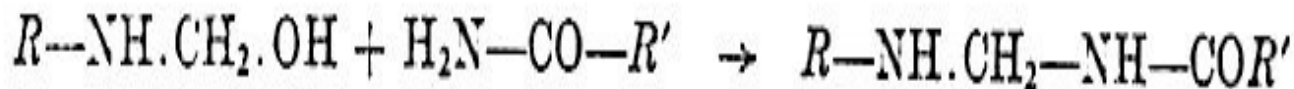
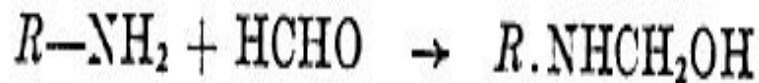
Obr. 12.15. Vznik symetrickéj vazby *O,O'*-dinitrofenylén-bis-tyrozinu v keratine účinkom FFDNB.

# Sít'ování KERATINU 3



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

# Sít'ování KERATINU 4 - FORMALDEHYDEM

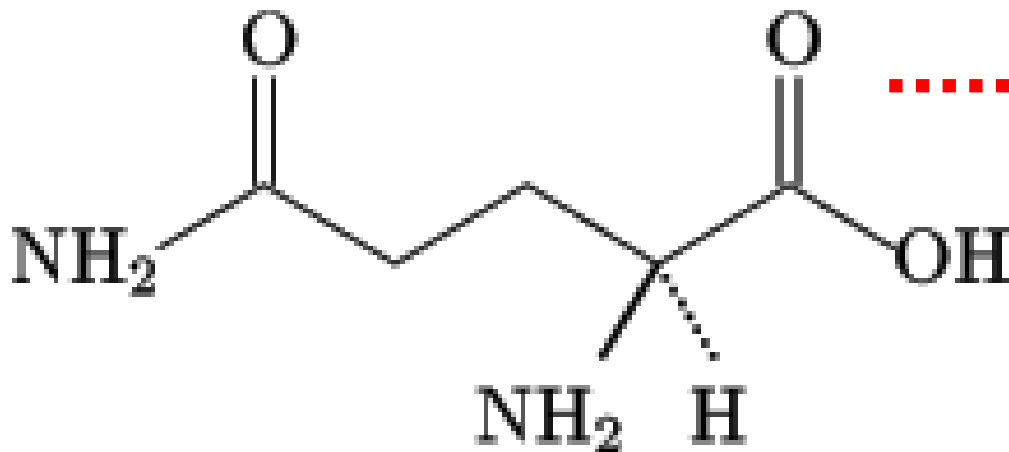


Optimální průběh reakce u proteinů je se 4% ním formaldehydem při 70 °C a pH 3 až 7.

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 %.

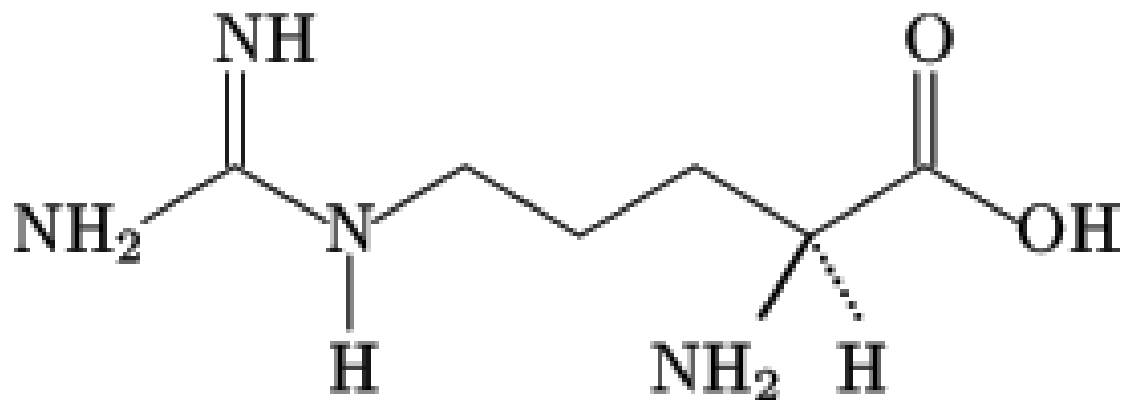
**V rovnicích jsou uvedené AMINOKYSELINY napsány jen jako funkční skupiny, vzorce neodpovídají uvedeným AMINOKYSELINÁM!**

# Kyselina glutamová (Glu, E)



.....> **Glutamát  
sodný v  
potravinách**

# Arginin (Arg, R)

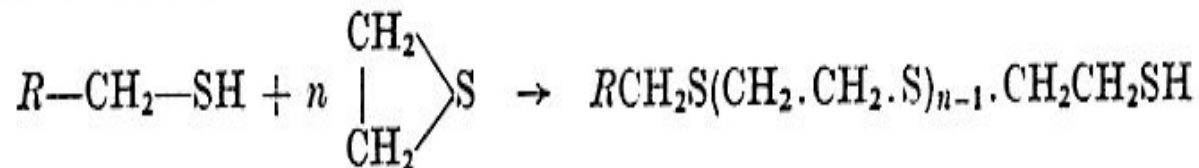


# Reakce KERATINU – roubování jiných monomerů

## 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:

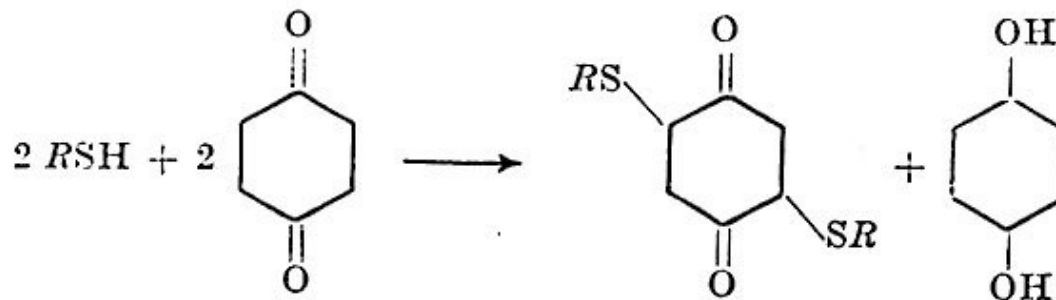


Rovněž metylmetakrylát a kyselina metakrylová jsou vhodné k polymeraci ve vlněném vlákně.

# Sít'ování KERATINU - CHINONY

## Benzochinon

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

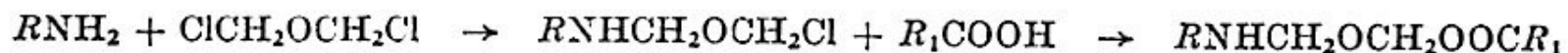


Optimální podmínky pro tuto reakci jsou v rozmezí pH 4 až 6. Chinonizace se odedávna používá k zpevnění vlněného vlákna; chinonizovaná vlna je odolnější vůči chemickým činidlům a má sníženou schopnost plstění. Zvýšení pevnosti vlny po chinonizaci je mnohem vyšší než při použití jiných činidel schopných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

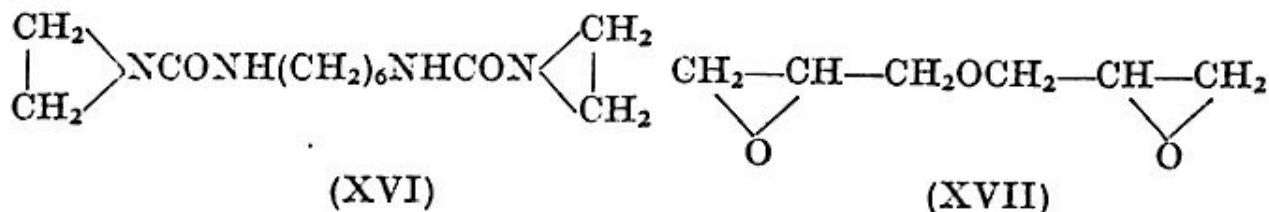
# Sít'ování KERATINU – polyfunkční alkylační činidla 1

## Polyfunkční alkylační činidla

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



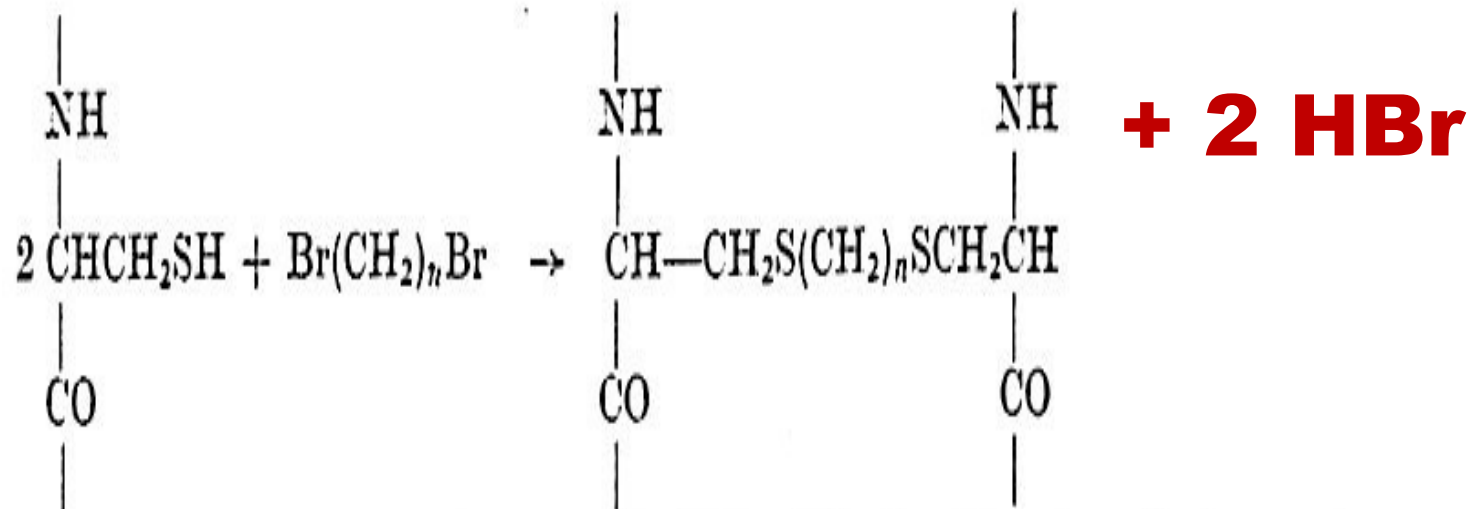
Rovněž jiná bifunkční činidla, např. etyléniminy (XVI), 1,3-difluoro-4,6-dinitrobenzen, bisepoxydy (XVII), byla zkoušena:



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

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

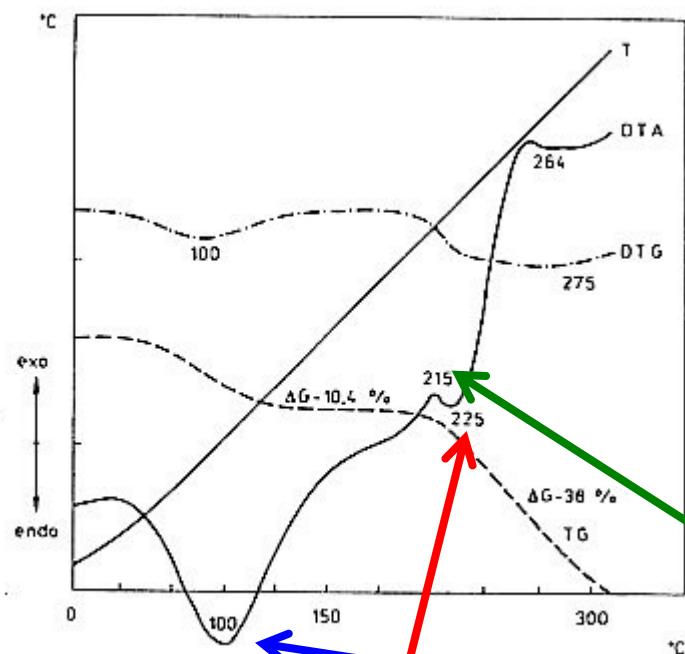
# Sít'ování KERATINU –polyfunkční alkylační činidla 2



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



# Fázové přeměny KERATINU 1



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

Fázová přeměna  $\alpha$  keratinu (spirála) na amorfní keratin na tomto záznamu **NENÍ!**

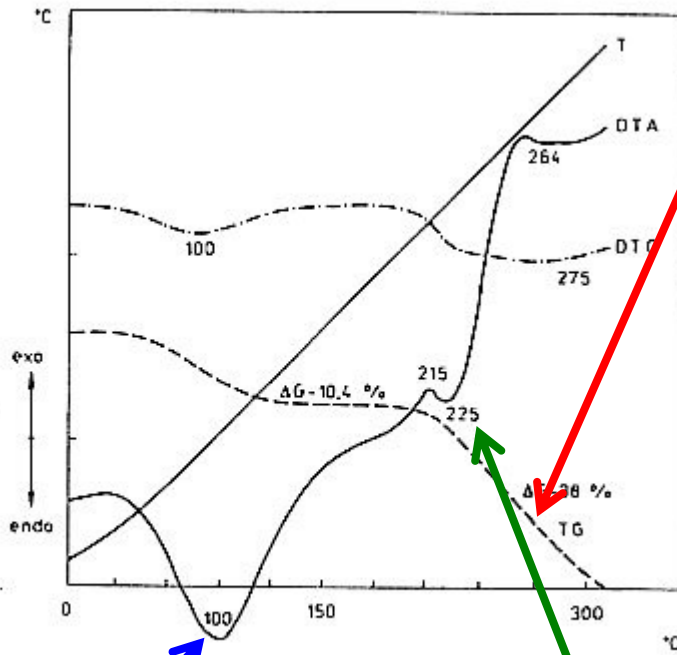
$\beta$  keratin (skládaný list) > amorfní keratin

**Odsušení vody**

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

e) Teplota fázovej premeny  $\alpha$ -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 a FIBROINU 2

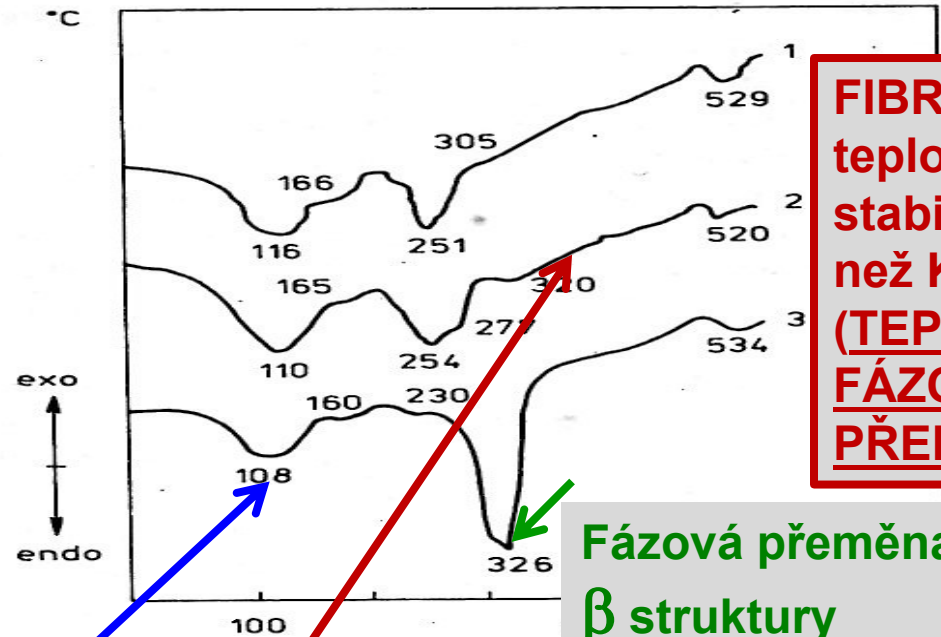


Obr. 12.19. DTA a TG krivky 100 % vlny při ohreve do 300 °C na vzduchu

$\beta$  keratin (skládaný list) > amorfní keratin

Odsušení vody

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



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

FIBROIN  
teplotně  
stabilně  
než KER  
(TEPLO  
FÁZOVÉ  
PŘEMĚN

Fázová přeměna  $\beta$  struktury

Rozklad v DUSÍKU je až u vyšších teplot a je pomalejší

# Fázové přeměny KERATINU a FIBROINU 3

Někdy je uváděno, že  $\alpha$  keratin (spirála) přechází při prodloužení (jako příklad je uváděna ovčí vlna) >  $\beta$  keratin (*skládaný list*)

Karlson P.: Základy biochemie (český překlad), ACADEMIA Praha 1971, str. 73 - 74

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  $-\text{NH}_2$  následkom tvorby kyseliny sulfamidovej z lyzínu ( $\text{R}-\text{NHSO}_3\text{H}$ ). Súčasne sa zistil pokles serínu a treonínu, ktoré sa sulfatujú na skupine  $-\text{OH}$  za vzniku sulfátovaných derivátov typu  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ . Pôsobením kyseliny fosforečnej a pri nadbytku  $\text{P}_2\text{O}_5$  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 parapodiel (vlasy) sú odolnejšie proti účinkom kyslej hydrolýzy ako keratíny obsahujúce iba ortopodiel (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  $\text{NaHSO}_3$ , resp.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  a  $\text{Na}_2\text{S}$ , ako sme už spomínali, prejavuje sa najmä zmenami obsahu cystínu keratínov. Soli  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$  (s  $\text{Cl}^-$  alebo  $\text{SO}_4^{2-}$ ) za normálnych teplôt keratín nepoškodzujú. Pri vyšších teplotách však katalyzujú žltnutie keratínu. Soli trojmocných kovov, najmä  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  reagujú predovšetkým so skupinami  $-\text{COOH}$  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  $\text{HCrO}_4^-$  podľa stechiometrie platnej pre kyseliny, a iba postupnou redukciou chrómu na keratíne vzniká  $\text{Cr}^{3+}$ , ktorý sa viaže na skupiny  $-\text{COO}^-$ . 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 termooxidácie. Soli  $\text{Fe}^{3+}$  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.

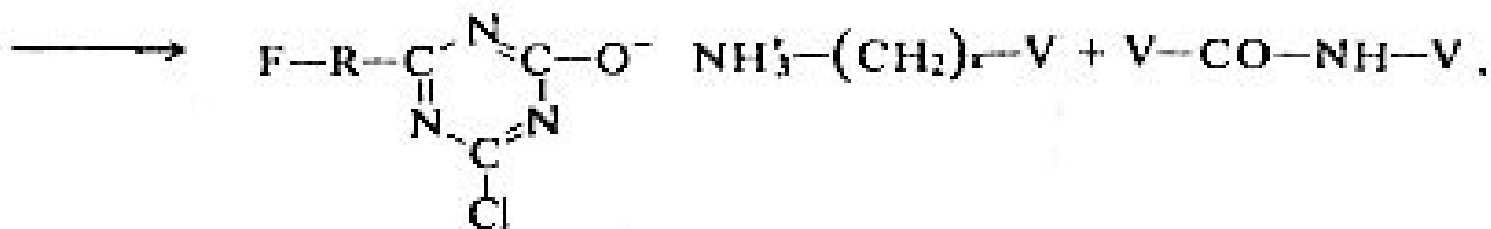
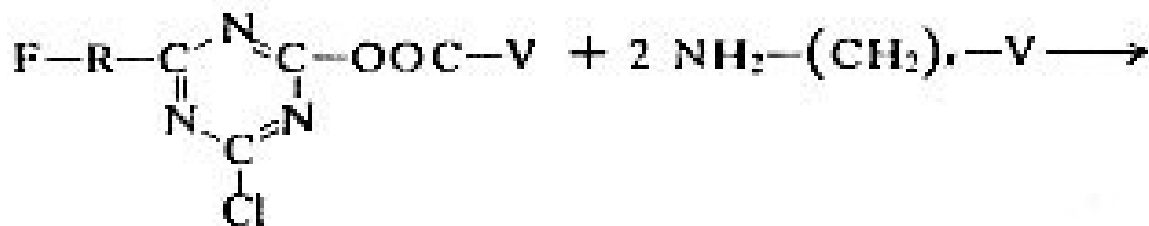
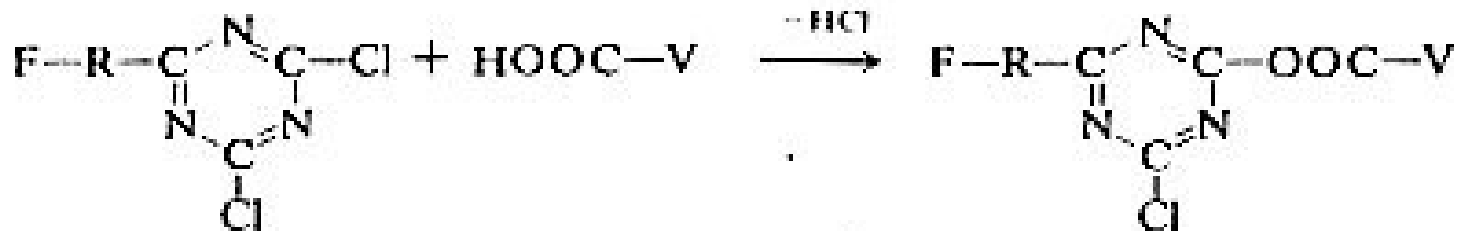
Reakcia farbív s funkčnými skupinami keratínu závisí od druhu farbiva, druhu vznikajúcich interakčných síl a väzieb, ako aj od podmienok farbenia. Ako zistil Peters (1964), viaže sa pri pH 3 na funkčné skupiny keratínu vlny 0,1 mval HCl/g vlny, resp. 0,4 mval kyseliny  $\beta$ -naftol-2-sulfónovej/g 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).

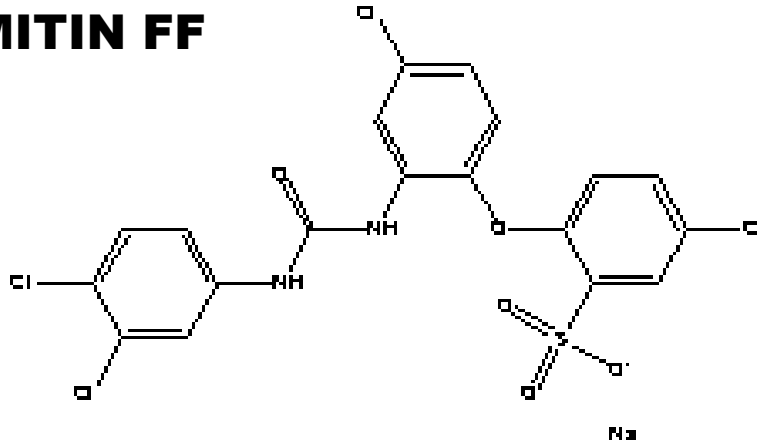
Bázické farbivá s funkčnými skupinami  $F-NH_3^+$  a triarylmetánové farbivá sa viažu na skupiny  $-COOH$  polypeptidových reťazcov keratínu, pričom množstvo viazaného farbiva sa zvyšuje s rastom pH po hodnotu 7—8. Ostatnými druhmi farbív, ktoré

## Reaktivní barviva na KERATIN



# Ochrana keratinu proti molům

## MITIN FF



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

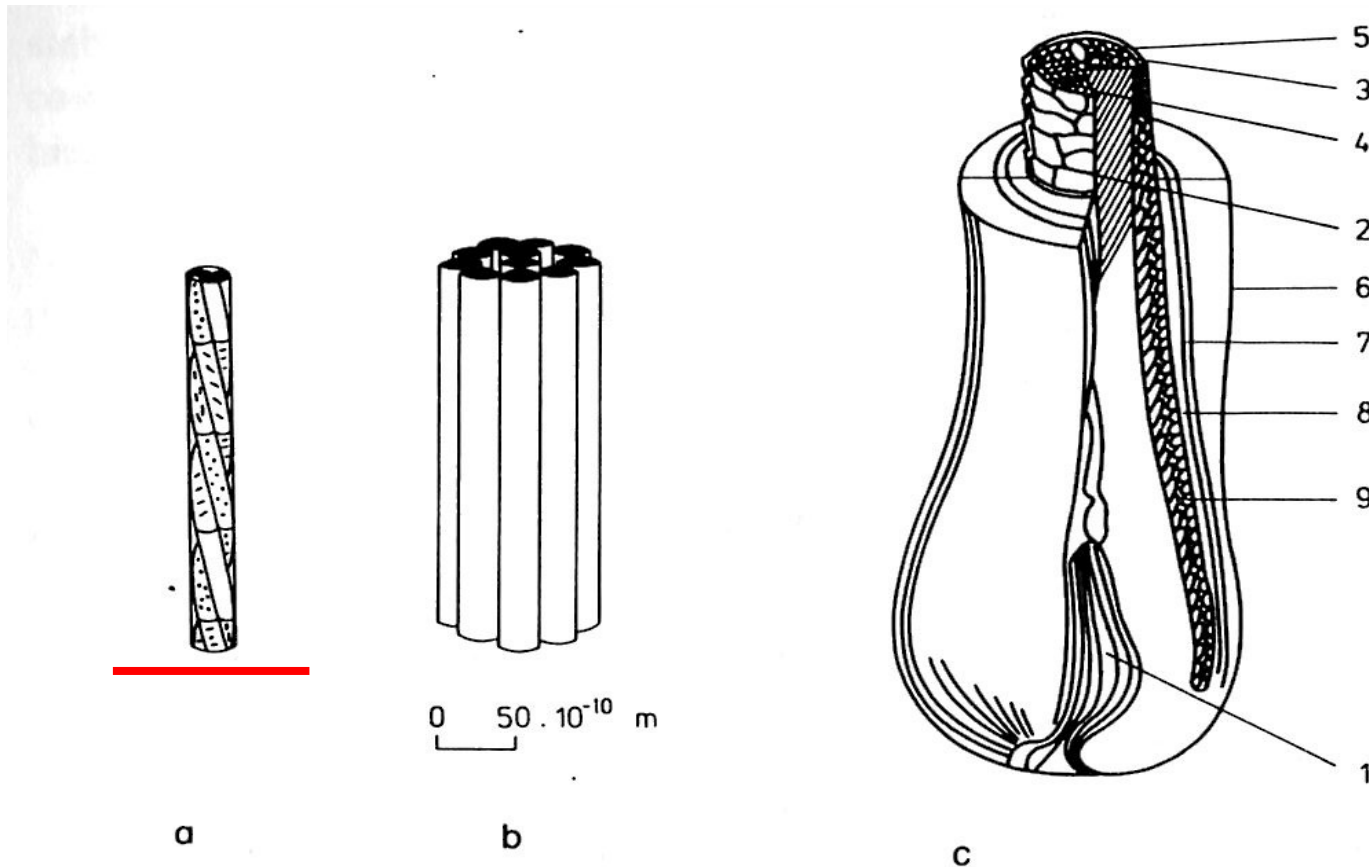
# OVČÍ VLNA

## struktura KERATINOVÉ ČÁSTI

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

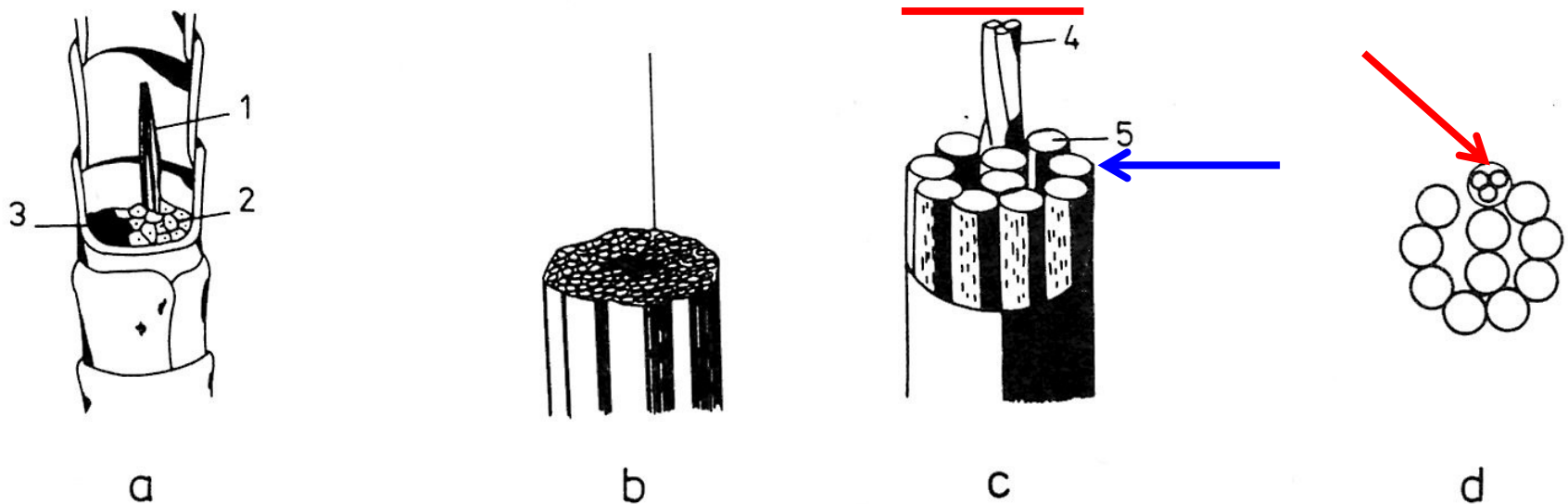


# OVČÍ VLNA - struktura spirálová



Obr. 12.2. Model štruktúry alfakeratínu vo vlne : a) protofibrila zložená z troch alfašpirál, b) mikro fibrila 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



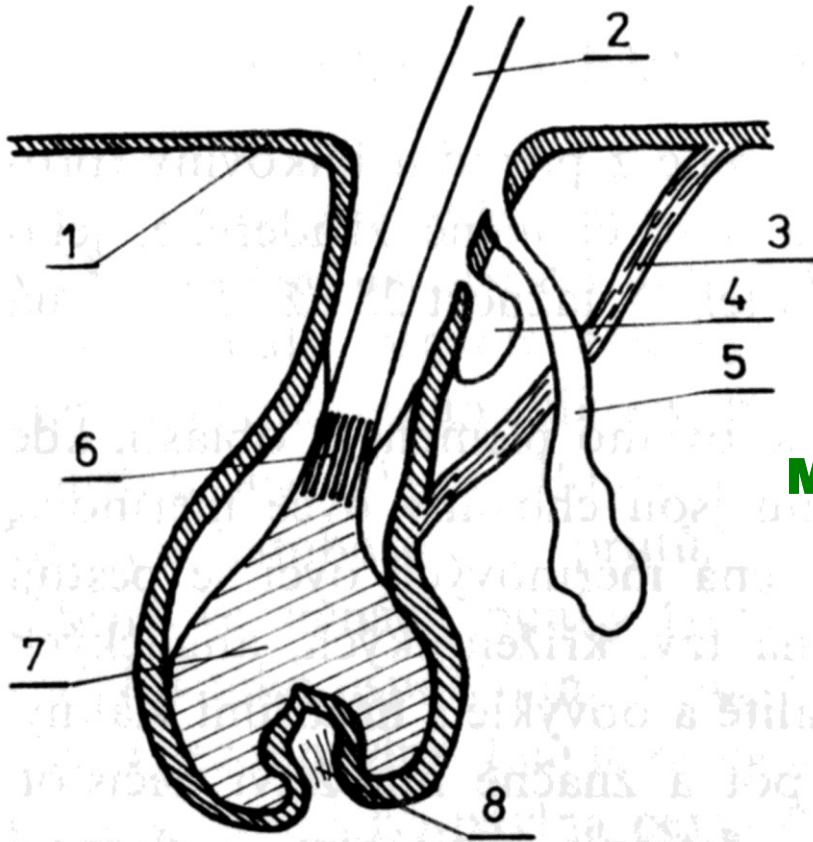
Obr. 2-27. Štruktúra vlny

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

**MEDULA** uzavřené vzduchové bubliny

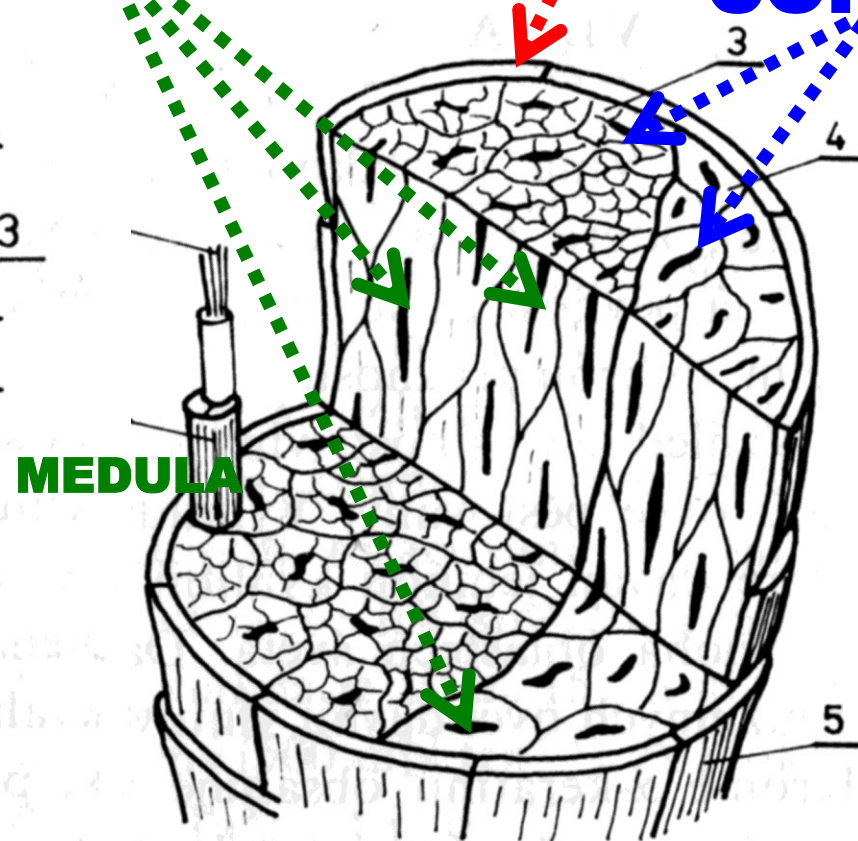
**KUTIKULA**

**CORTEX**



Obr. 39. Vlasový váček s vláknem

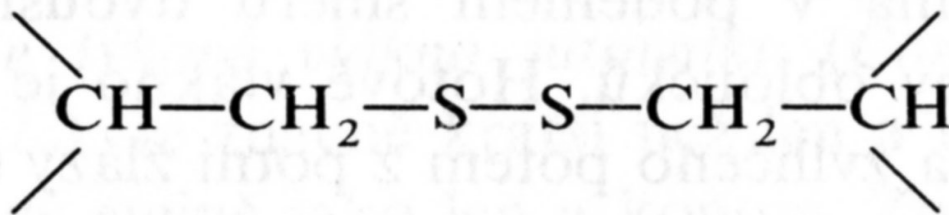
1 – pokožka, 2 – vlas, 3 – sval, 4 – tuková žláza, 5 – potní žláza, 6 – oblast keratinizace, 7 – měkká část vlákna, 8 – papila



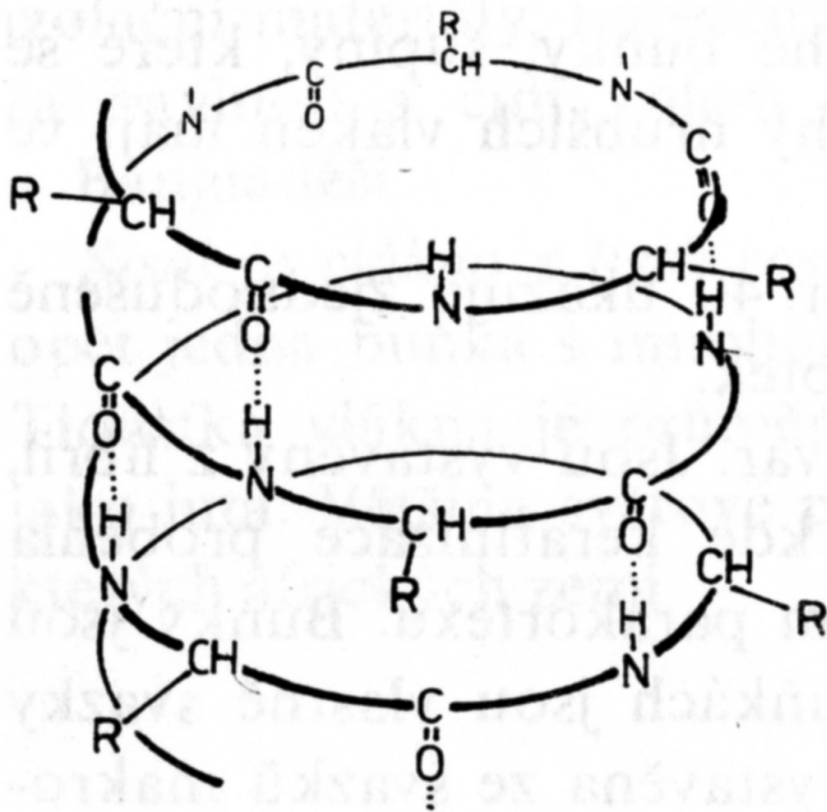
br. 40. Řez vláknem vlny

1 – fibrila, 2 – mikrofibrily, 3 – buňky ortokortexu, 4 – buňky parakortexu, 5 – šupina kutikuly

# Příroda je velká čarodějka!



**Vodíkové  
můstky a  
vazby přes síru  
v řetězci**

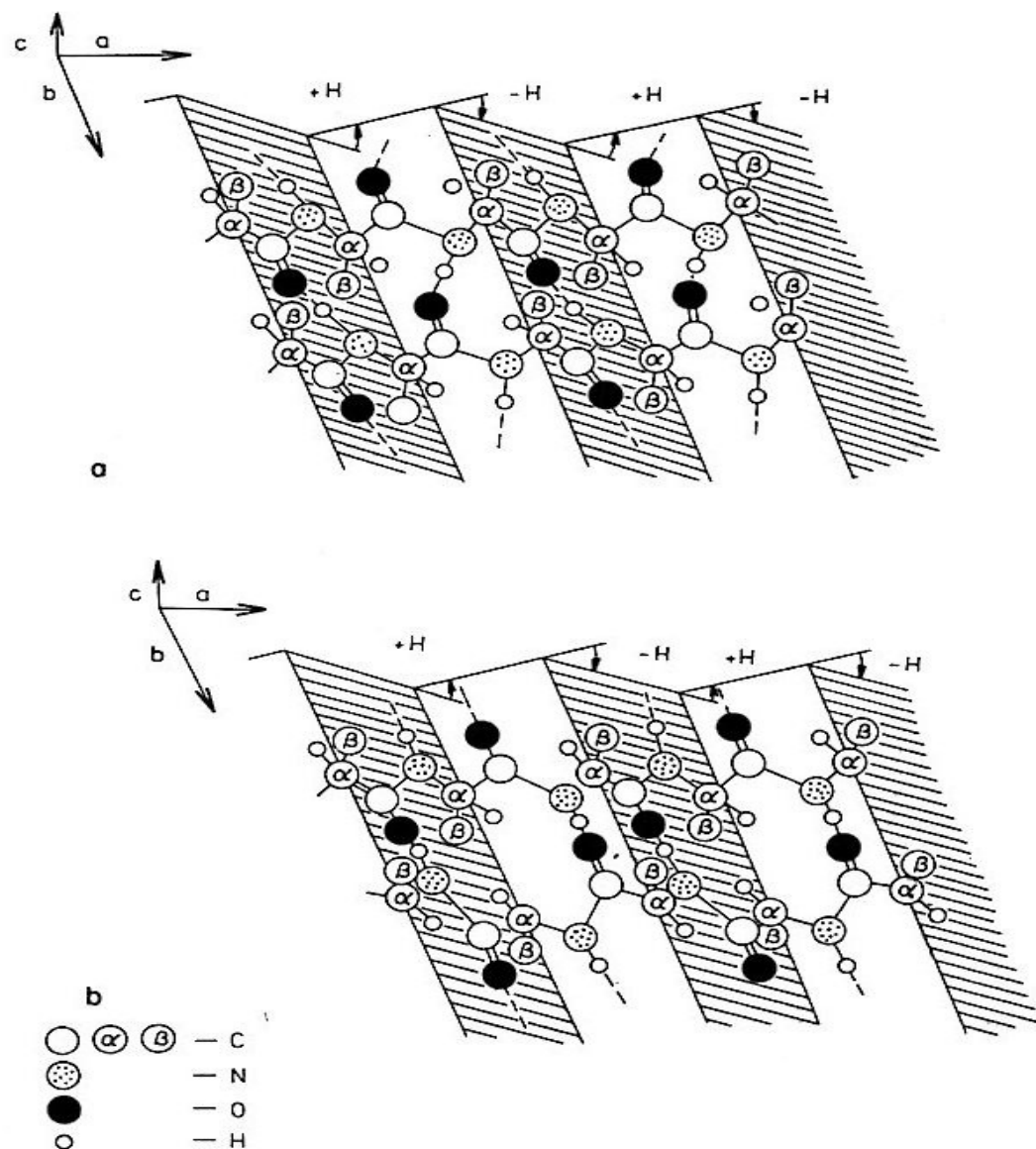


Obr. 41. Spirála řetězce  $\alpha$ -keratinu

# OVČÍ VLNA – morfologie vlákna

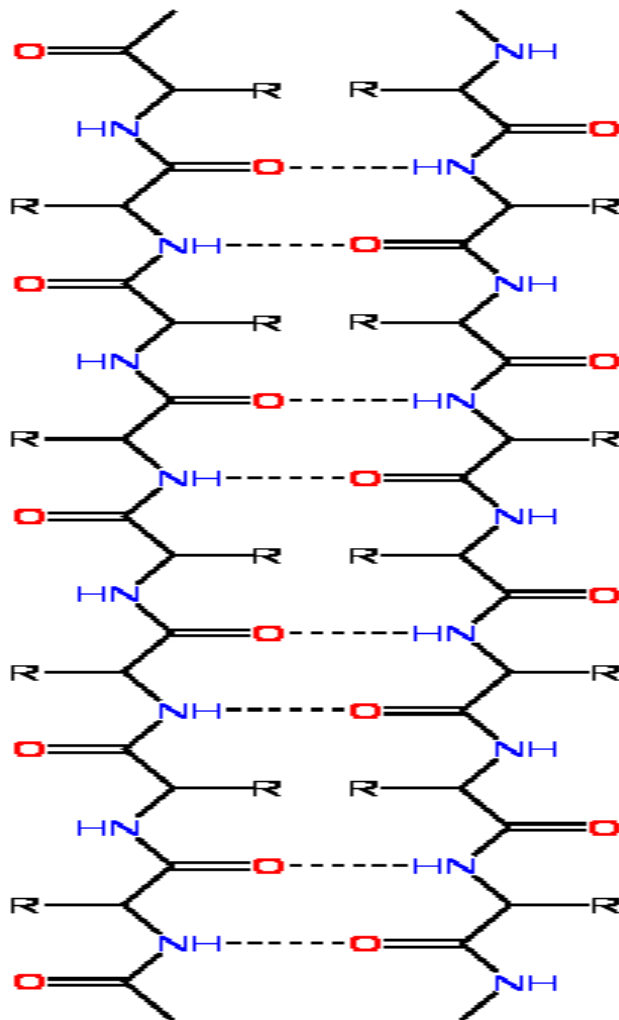
- **Vnější část = KUTIKULA** = BLÁNA tvoří šupinkovitý povrch vlákna orientace hrotů š
- **Vnitřní část = CORTEX** = KŮROVÁ ČÁST tvoří vlákna orientace ve směru vlákna
- **Dřeň = MEDULA** = tvoří vnitřek vlákna a je rozdělena uzavřené vzduchové bubliny > **vlastní tepelně izolační část vlny**

# OVČÍ VLNA - struktura plošná 1 SKLÁDANÝ LIST KERATINU

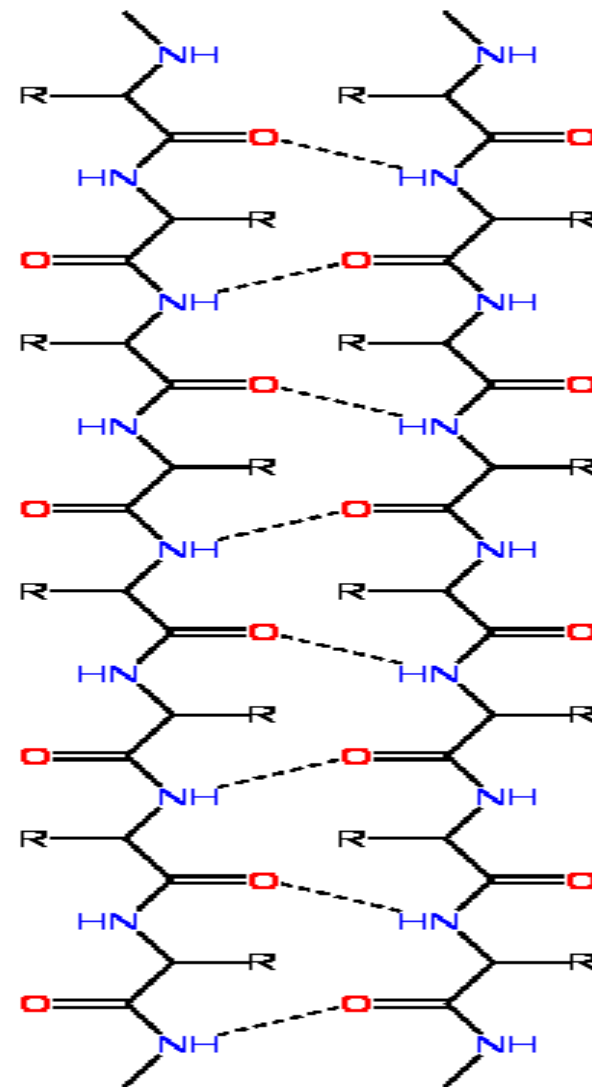


Obr. 4.11. Schéma znázorňujúca zriadenú polypeptidovú štruktúru: a) štruktúra so súhlasne orientovanými polypeptidovými reťazcami; b) štruktúra s nesúhlasne orientovanými polypeptidovými reťazcami. V smere osi *a* je reťazec viazaný kovalentnými väzbami, v smere osi *b* sú priradené reťazce viazané vodíkovými 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



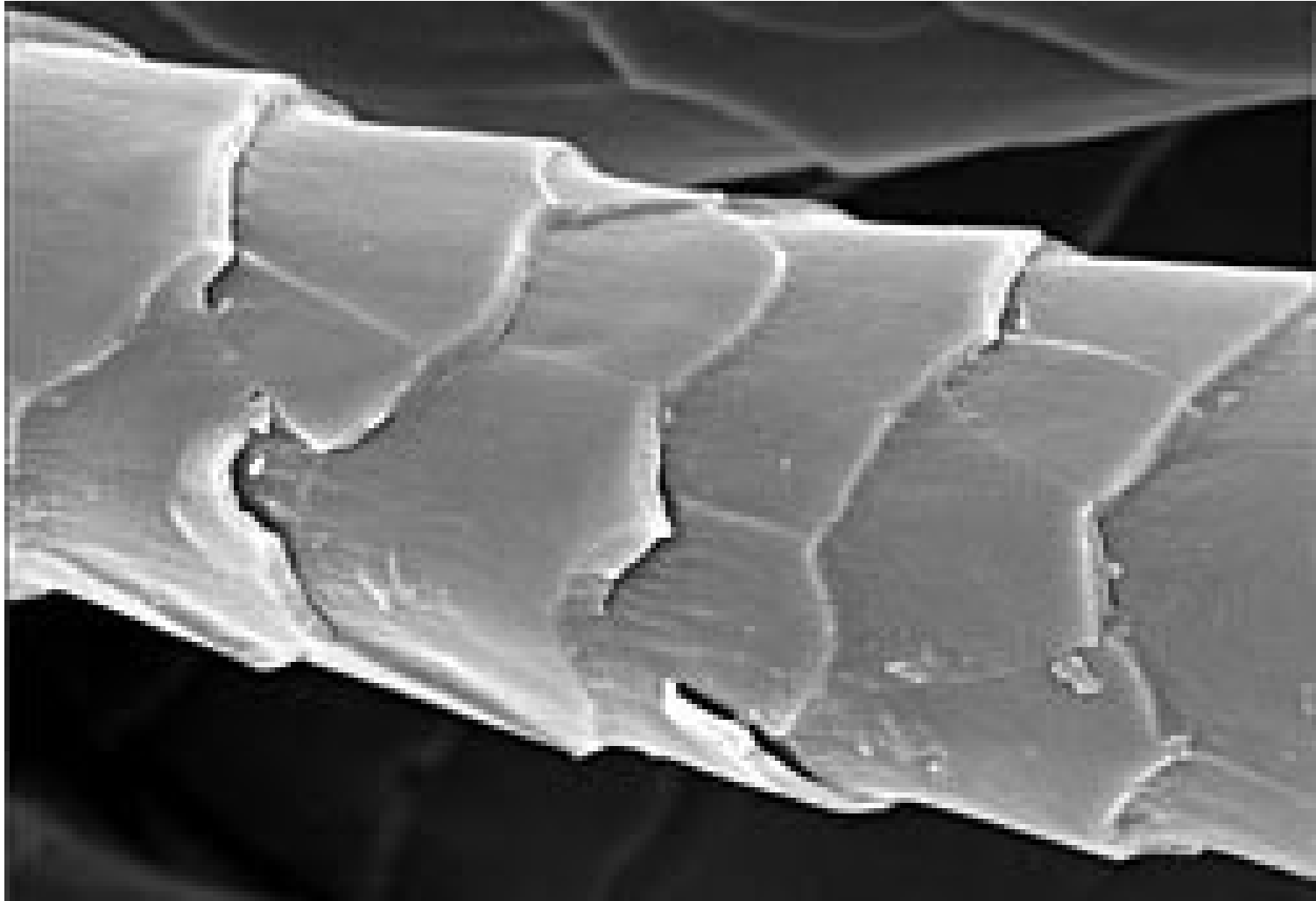
**PARALELNÍ**  
uspořádání

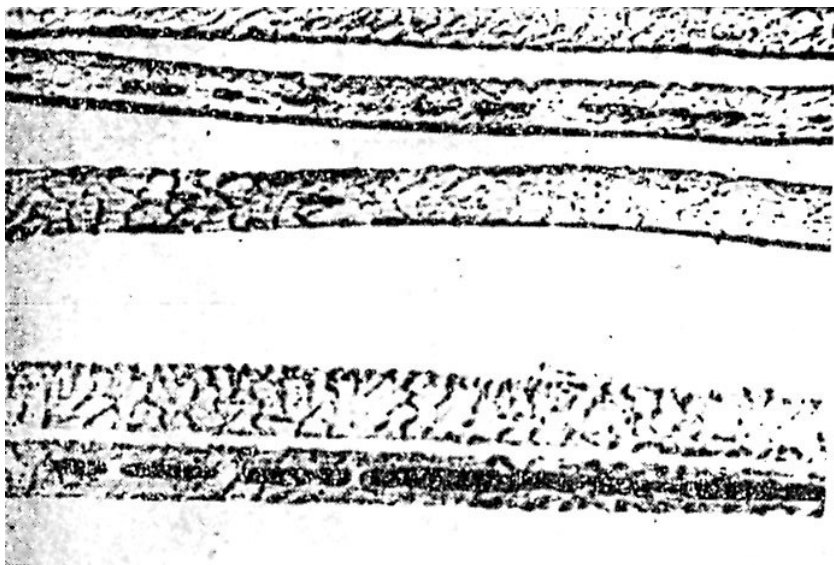
# Ovčí vlna - složení

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

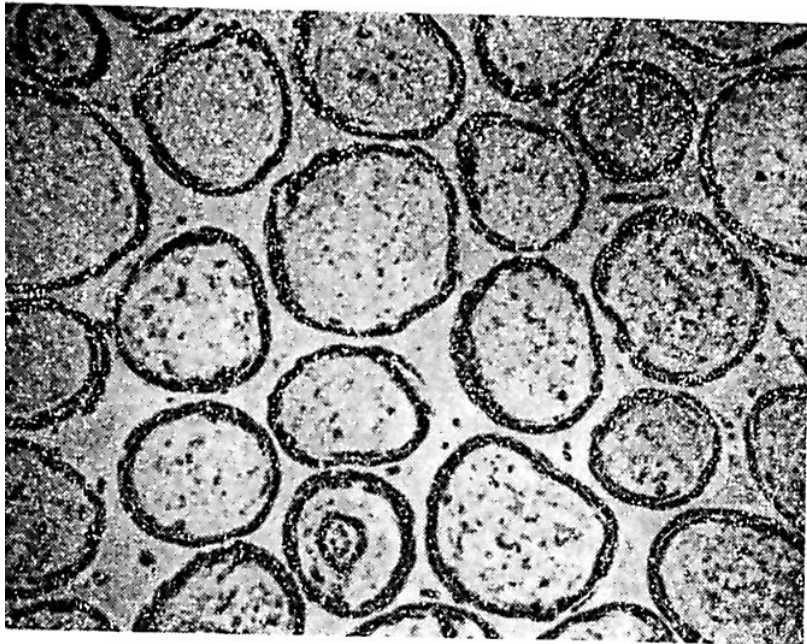


# Šupinkovitá struktura ovčí vlny





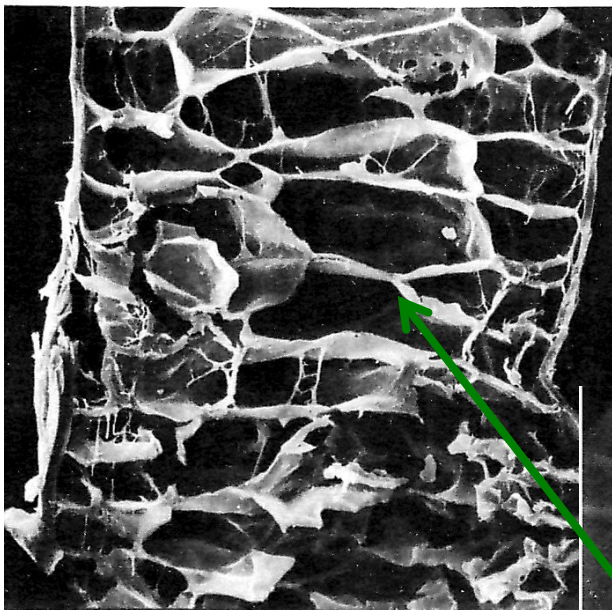
Obr. XIV.8.  
Vlna 46 s' (zvětšeno 180 ×)



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

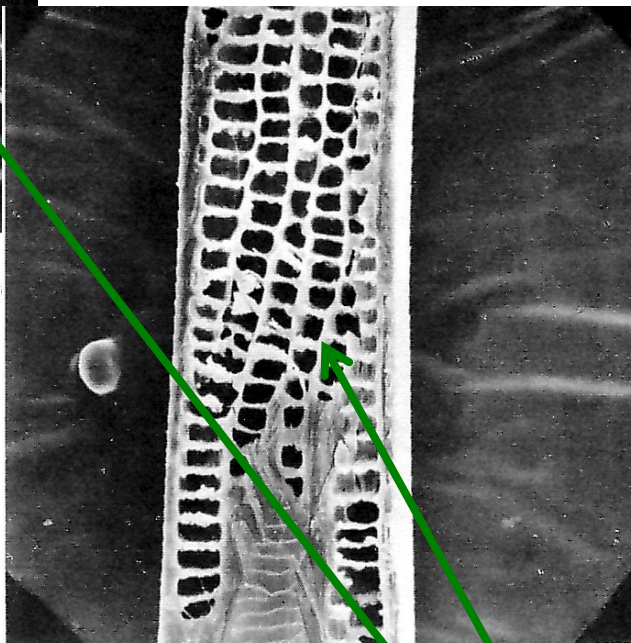
**Optický  
mikroskop,  
není  
udáno, z  
jakého  
zvířete**

# Vnitřní struktura (**MEDULA**) ovčí vlny a dalších chlupů zvířat



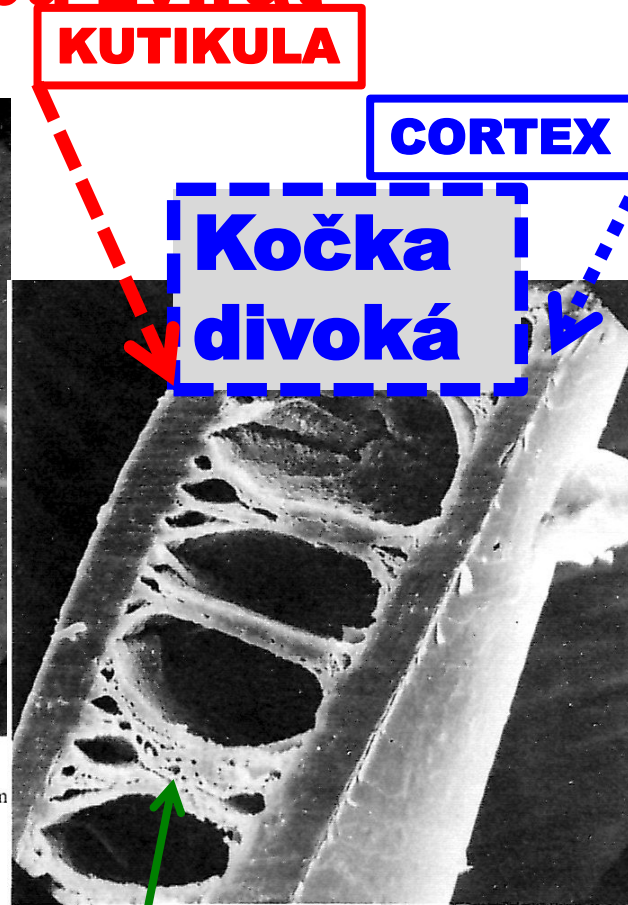
obr. 1/14. Podélný řez některých chlupů s výraznou dřeví (medullou)  
– ovce valaška (400krát); b – krtek (1 500krát);

**Ovce valaška**



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

**Králík domácí**



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

**MEDULA**

**Podsada** je jemná, hustá, většinou nevýrazně zbarvená a slouží jako izolační vrstva. Podsada se skládá z jemných, hustě rostlých, krátkých chloupků. U některých chovaných zvířat (ovce, lama, velbloud, králík atd.) vytvářející typickou strukturu zvanou vlna. Hlavní funkcí podsady je tepelná izolace: chrání před nadměrným chladem v zimě a teplem v létě.<sup>[3]</sup>

**Pesík** je dlouhý, hrubý, rovný chlup, jenž podsadu přečnává a má ochrannou funkci. Pesíky jsou různě dlouhé a silné a jsou nositeli celkového zbarvení. Někdy jsou pesíky přeměněné v ostny, bodliny nebo šupiny.

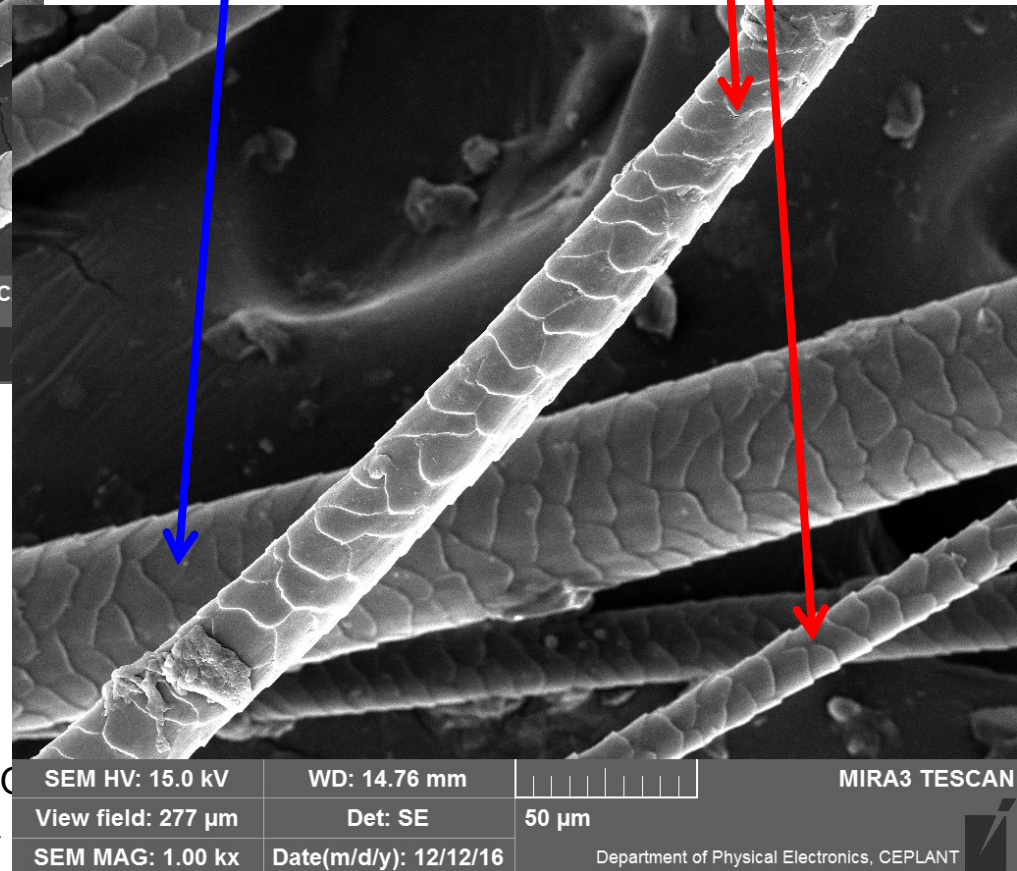
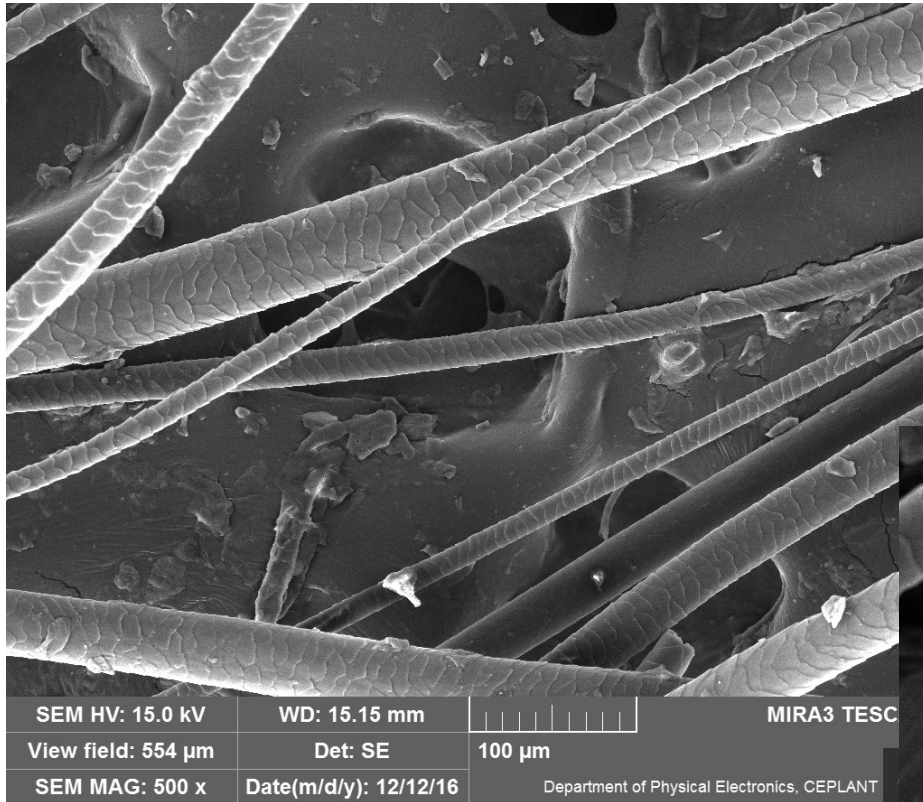


**Kocoura Huga to určitě také dobře hřeje, a to je KOČKA DOMÁCÍ**

# Hugova srst

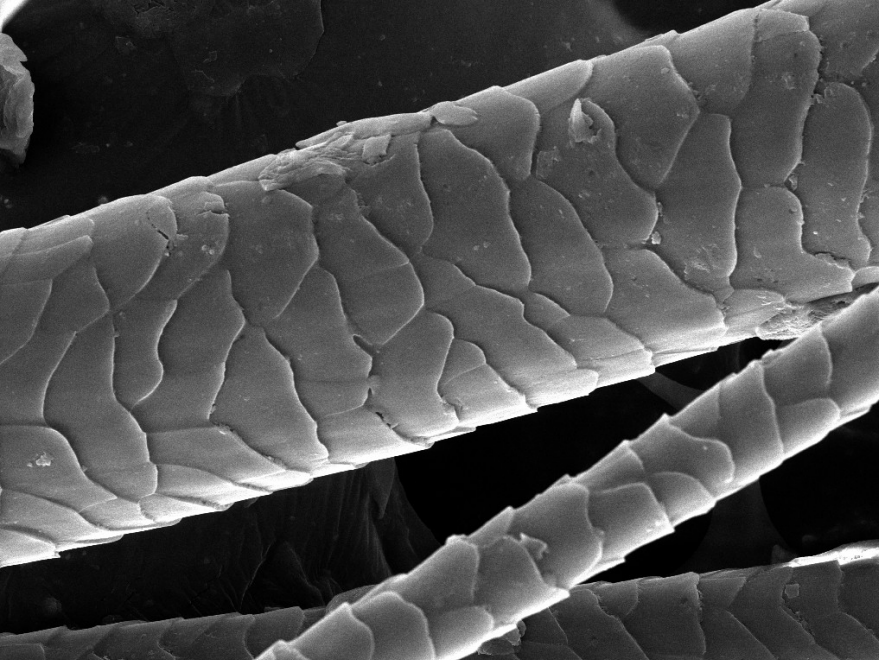
**Pesík**

**Podsada**



11.12.2022

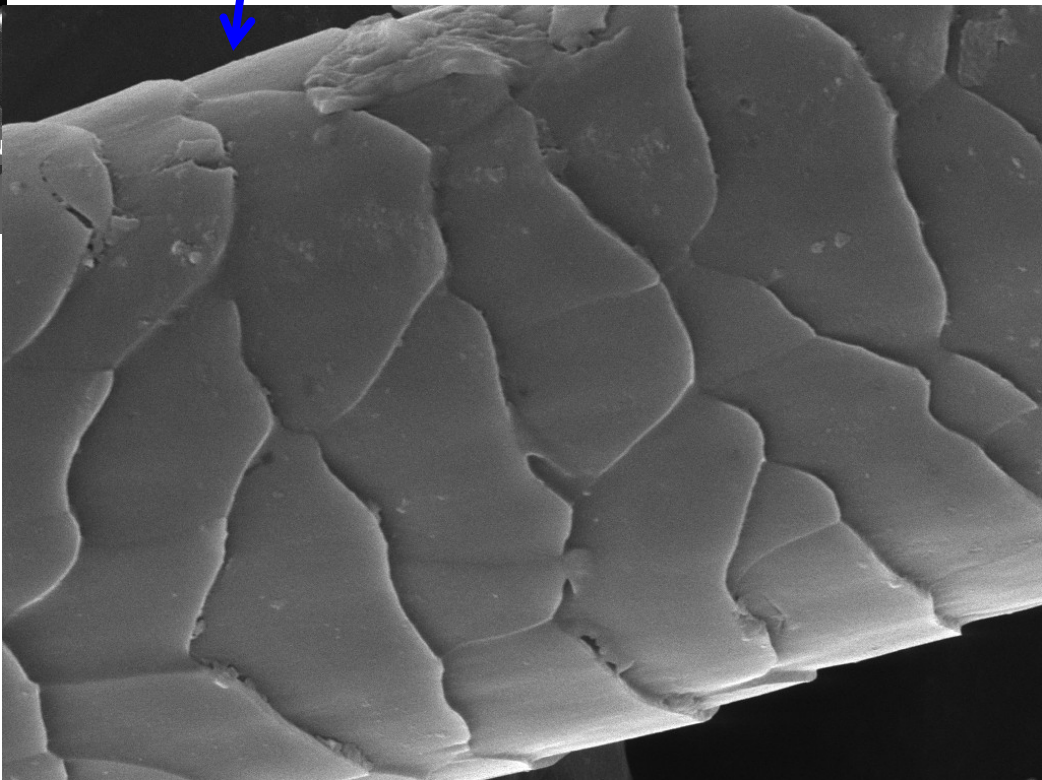
PŘÍRODNÍ PO  
keratin &



SEM HV: 15.0 kV	WD: 15.14 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 138 µm	Det: SE	20 µm
SEM MAG: 2.00 kx	Date(m/d/y): 12/12/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT



**Pesík**

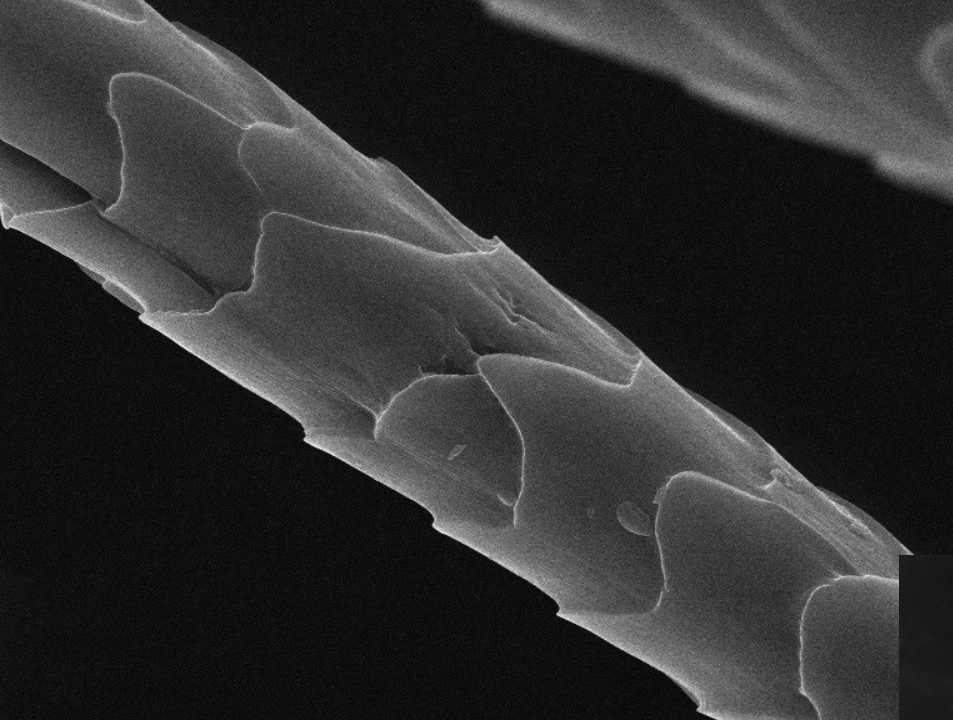


SEM HV: 15.0 kV	WD: 15.14 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 69.2 µm	Det: SE	20 µm
SEM MAG: 4.00 kx	Date(m/d/y): 12/12/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT

# Hugova srst

11.12.2022

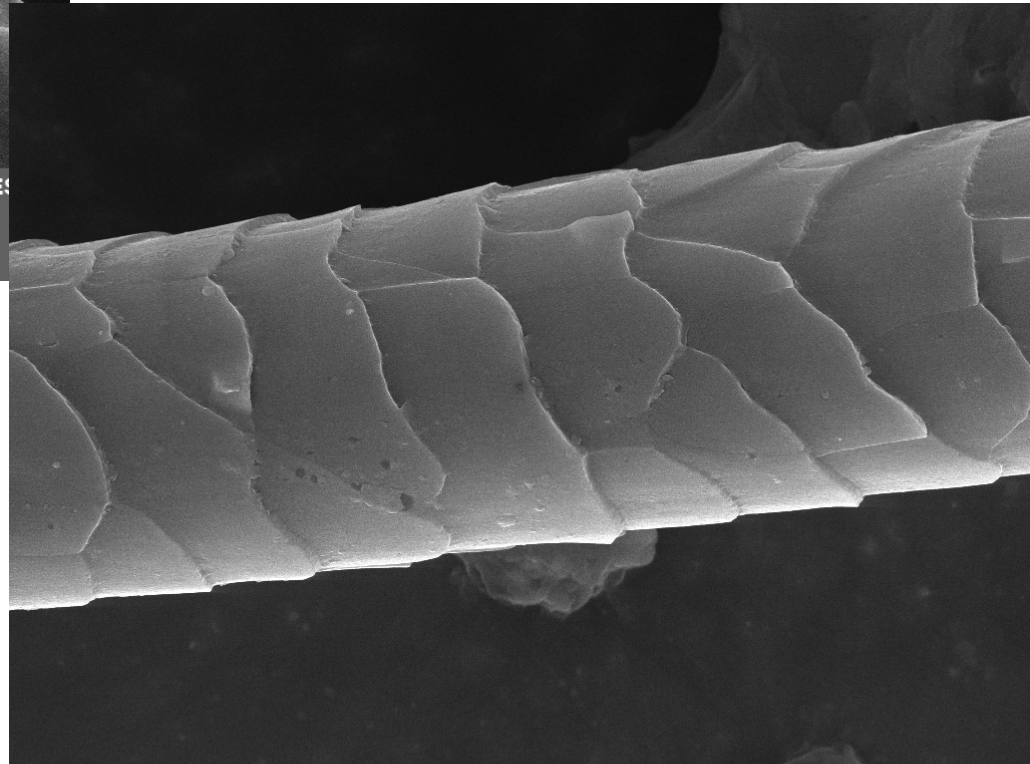
PŘÍRODNÍ  
keratin



# Hugova srst podsada

SEM MAG: 5.00 kx	WD: 9.00 mm	MIRA3 TES
View field: 41.5 $\mu$ m	Det: SE	10 $\mu$ m
BI: 6.00	Department of Physical Electronics, CEPLANT	

# Králík – původ neznámý



11.12.2022

PŘÍRODNÍ P  
keratin &

SEM HV: 15.0 kV	WD: 15.15 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 55.8 $\mu$ m	Det: SE	10 $\mu$ m
SEM MAG: 4.96 kx	Date(m/d/y): 12/12/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT



# 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/m<sup>2</sup>)
- „**Textilní pevnost**“ je pak **cN/dtex** (**cN/denier**)

# Pevnost OVČÍ VLNY

Vlákno	Pevnost v tahu $cN/dtex$	Tažnost %	E-modul $N/tex$	Navlhavost %
<b>vlna</b>	<b>0,90–2,18</b>	<b>25–35</b>	<b>0,34</b>	<b>16–18</b>
<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“.

**PATRŇĚ TO BUDE „za sucha“**

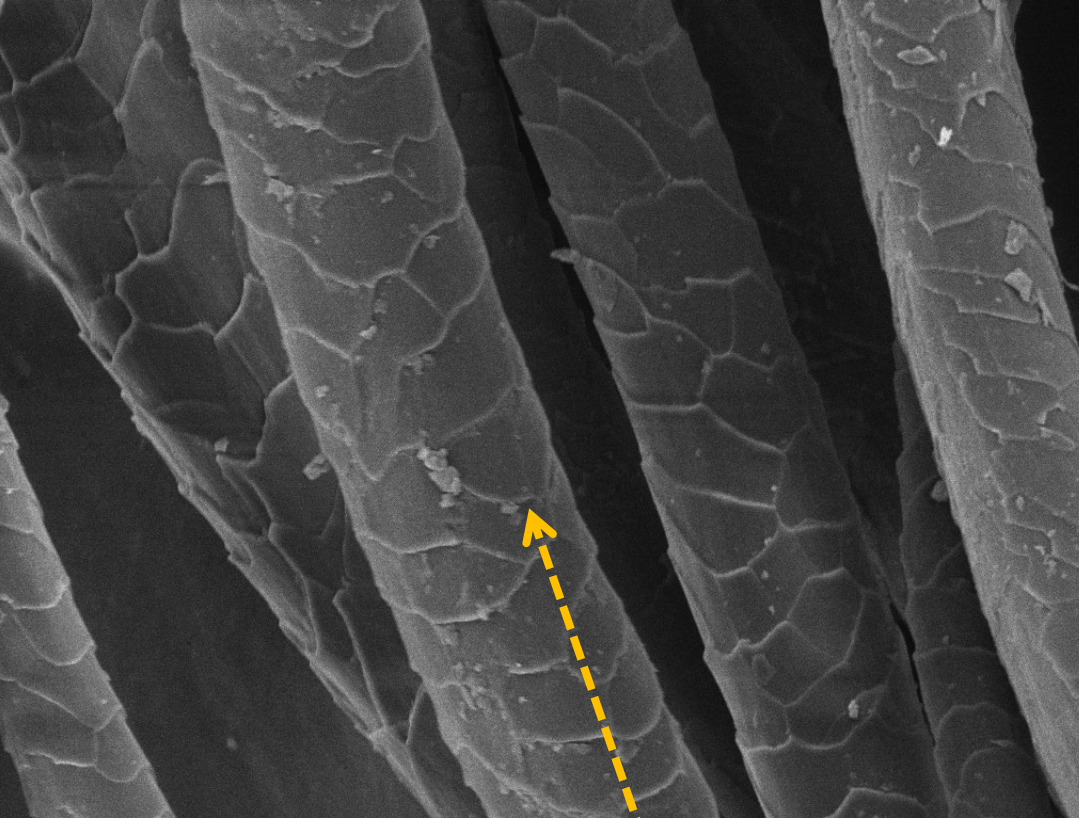
**Hodnoty „za mokra“ bývají NIŽŠÍ než „za sucha“**

# OVČÍ VLNA v České republice

- **Ovce na vlákno se už nechovají, tedy podobný osud jako *len přadný***
- **Vlna se spaluje nebo používá ne tepelnou izolaci (musí se ale upravit proti molům)**
- ***Zda se ovce během života musí či nemusí stříhat, TO NEVÍM (ale spíše ano)***

# OVČÍ VLNA

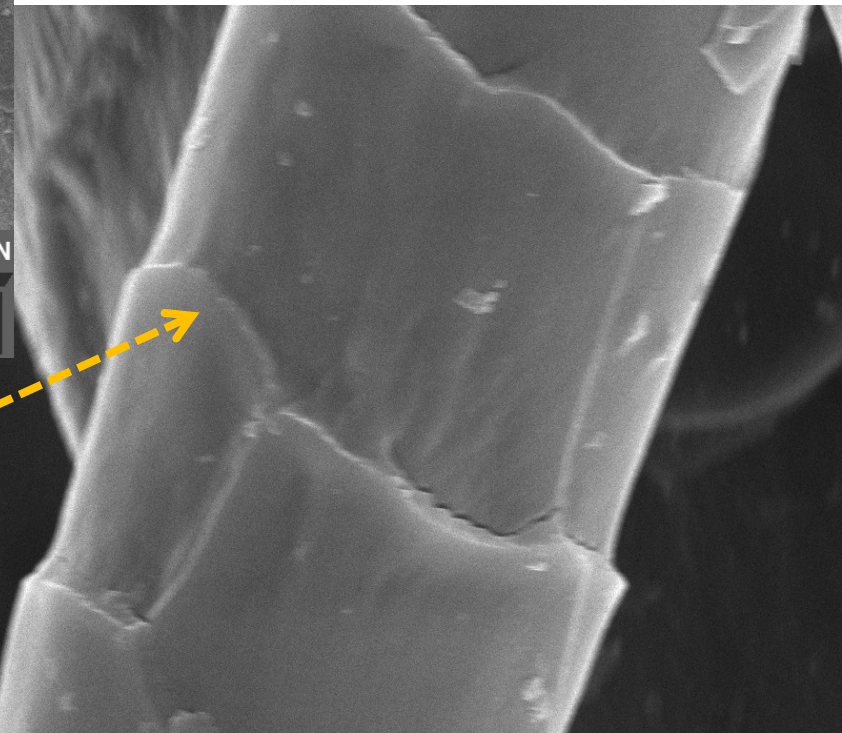
## Barvená, upravená, TEXTILNÍ VLÁKNO



SEM HV: 10.0 kV	WD: 9.06 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 187 $\mu\text{m}$	Det: SE	50 $\mu\text{m}$
SEM MAG: 1.48 kx	Date(m/d/y): 07/17/13	Department of Physical Electronics, CEPLANT

**SEM poskytnula  
Mgr. Gabriela  
Vyskočilová**

**Typické ŠUPINKY na  
povrchu**

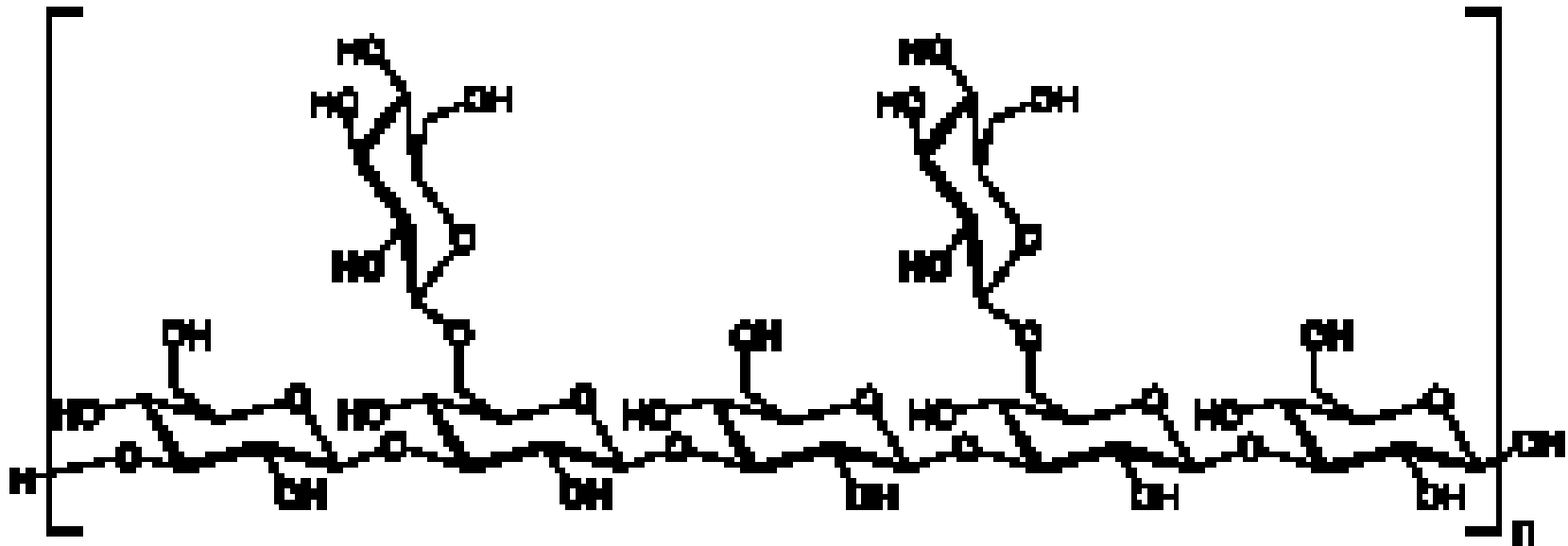


SEM HV: 10.0 kV	WD: 9.03 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 27.7 $\mu\text{m}$	Det: InBeam	5 $\mu\text{m}$
SEM MAG: 10.00 kx	Date(m/d/y): 07/17/13	Department of Physical Electronics, CEPLANT

# 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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 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 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  – sírovou nebo  $\text{HCl}$  – 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 celulóзовého původu zuhelnatí, zkrěhnou. Vzniká tzv. hydrocelulóza, která se snadno rozdrtila a vyklepe. Nejčastěji karbonizujeme vložku nebo i hotové textilie.

## **Suchý proces**

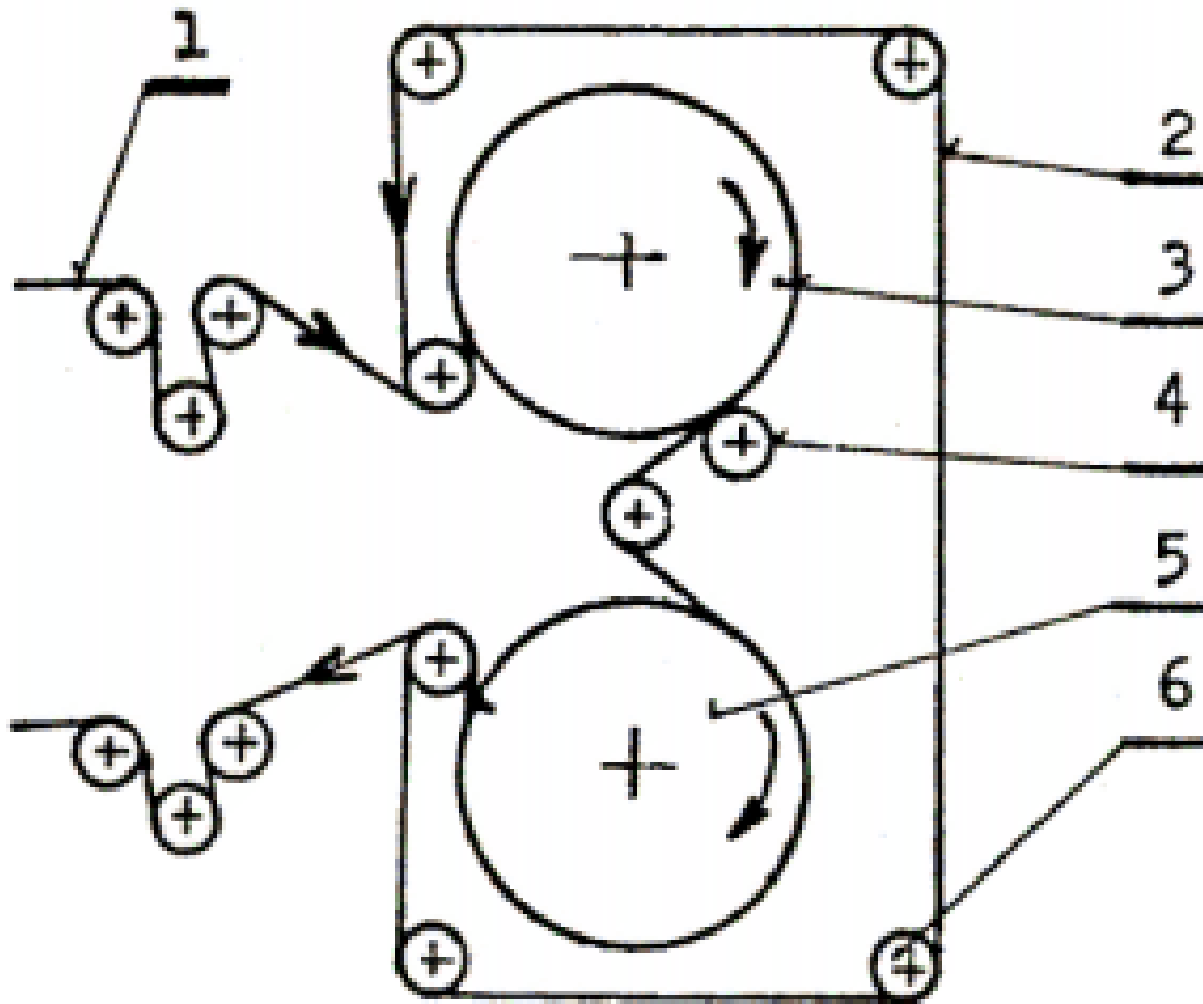
K suché karbonizaci používáme páry chlorovodíku, které získáme odpařováním kyseliny chlorovodíkové –  $\text{HCl}$ . Ty pak ventilátor žene do rotujícího bubnu s materiálem. Tento způsob se používá méně, i když je účinný a rychlý. Strojní zařízení je drahé, plynný chlorovodík je značně agresivní, je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



### Kontinuální dekatovací stroj pro tkaniny i pleteniny

1 — plošná textilie, 2 — nekonečný běhoun, 3 — dekatovací válec, 4 — přítlačný válec ovlivňující lesk a omak, 5 — chladící válec, 6 — vodící válečky

# 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.**

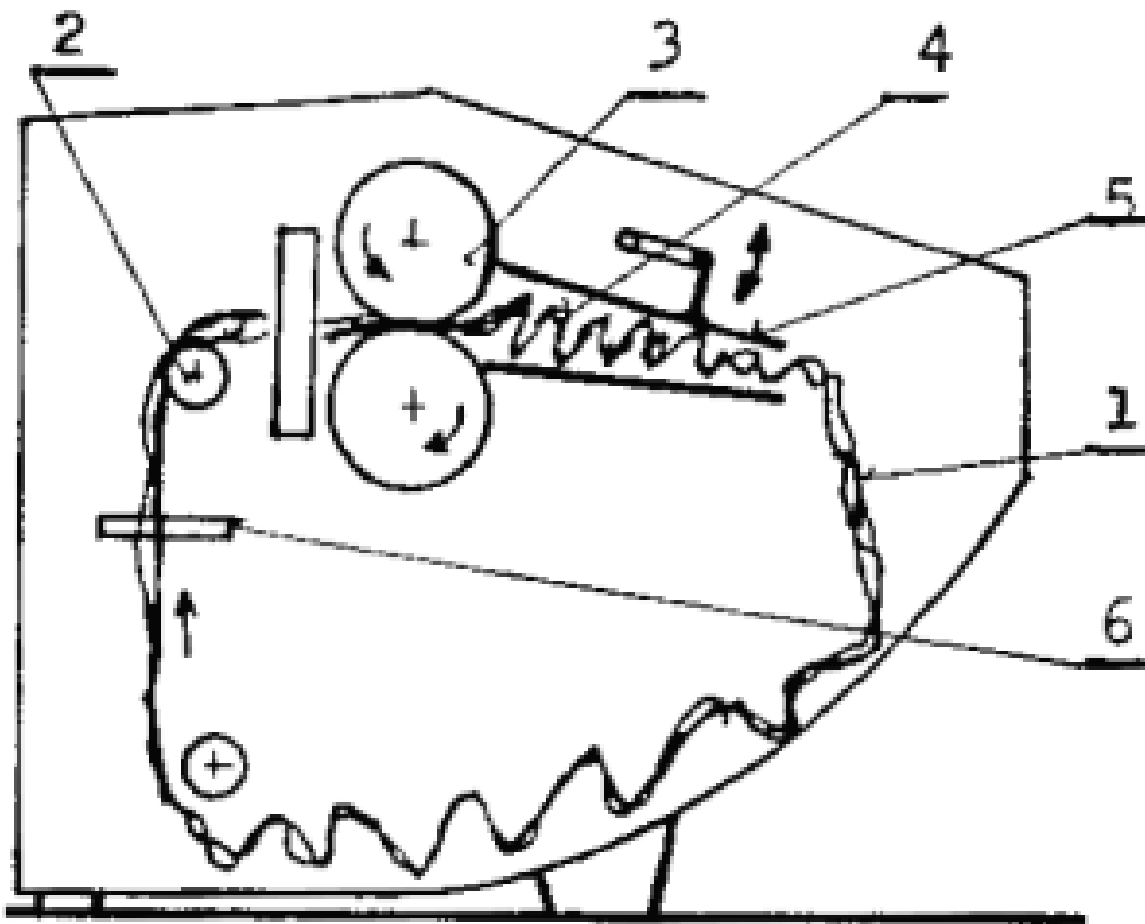
**Vlastní valchování je zhušťování a zplstňování povrchu textilií tlakem, tlučením, vlhkostí a teplem na valchovacích strojích.** Známé jsou:

*kladivové* a *válcové* valchy, pleteniny se valchují 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 zářázkou**



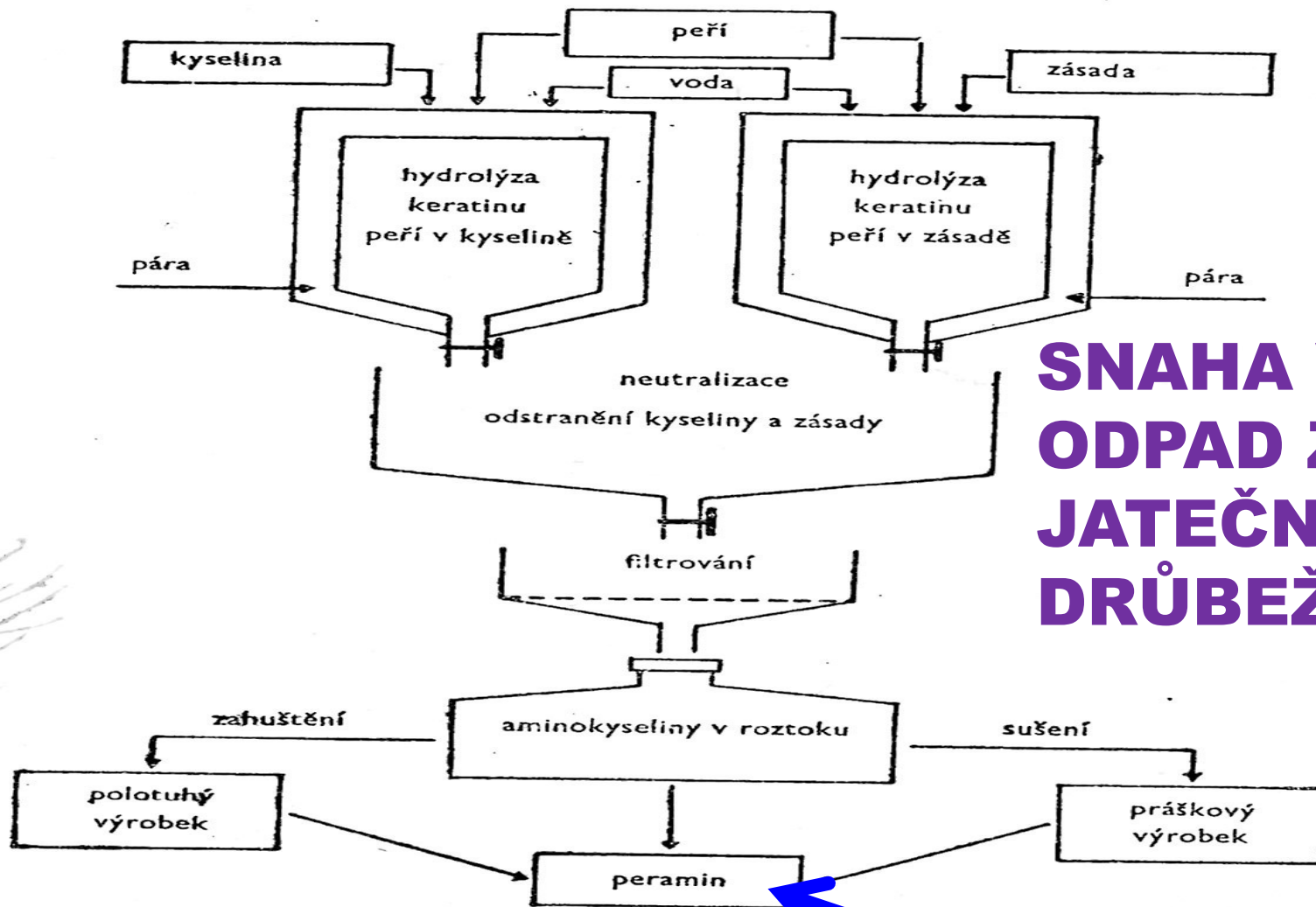
## Valcha KLADIVOVÁ – HISTORICKÁ VERZE ZE 17. STOLETÍ

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.



# Krmivo z peří? (info z roku cca. 1965)



**ŠNAHA VYUŽÍT  
ODPAD Z  
JATEČNÍ  
DRŮBEŽE**

# Krmivo z peří? 1

## OPTIMALIZACE PODMÍNEK ENZYMOVÉ HYDROLÝZY KUŘECÍHO PEŘÍ

PAVEL MOKREJŠ<sup>a,b</sup>, ONDŘEJ KREJČÍ<sup>a</sup>,  
ROMAN ČERMÁK<sup>a,b</sup> a PETR SVOBODA<sup>a,b</sup>

*<sup>a</sup> Ústav inženýrství polymerů, Fakulta technologická, UTB  
ve Zlíně, nám. TGM 275, 762 72 Zlín, <sup>b</sup> Centrum polymer-  
ních systémů, UTB ve Zlíně, Nad Ovčírnou 3685, 760 01  
Zlín*

*mokrejs@ft.utb.cz*

Došlo 3.1.13, přijato 1.3.13.

**1. STUPEŇ:  
ALKALICKÁ  
HYDROLÝZA**

**2. STUPEŇ  
ENZYMATICKÁ  
HYDROLÝZA**

---

Klíčová slova: enzymová hydrolýza, hydrolyzát, keratin,  
kuřecí peří, vedlejší produkty

---

# Krmivo z peří? 2

# ZPŮSOB ZPRACOVÁNÍ PEŘÍ

## PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09.06.2014**  
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **03.02.2016**  
(Věstník č. 5/2016)

(21) Číslo dokumentu:

**2014-395**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

**A23K 1/00** (2006.01)  
**C05F 1/00** (2006.01)

**Voda + CO<sub>2</sub> + zvýšená  
teplota a tlak**

(71) Přihlašovatel:  
Ústav chemických procesů Akademie věd České  
republiky, Praha 6, CZ

(72) Původce:  
Ing. Jiří Sobek, Ph.D., Bruntál, CZ  
Ing. Václav Veselý, CSc., Praha 5, CZ  
Ing. Miroslav Punčochář, CSc.DSc., Praha 11, CZ  
prof. Ing. Jiří Drahoš, DrSc., Praha 6, CZ

**Kandidát na  
prezidenta ČR!**

# 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 masť 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

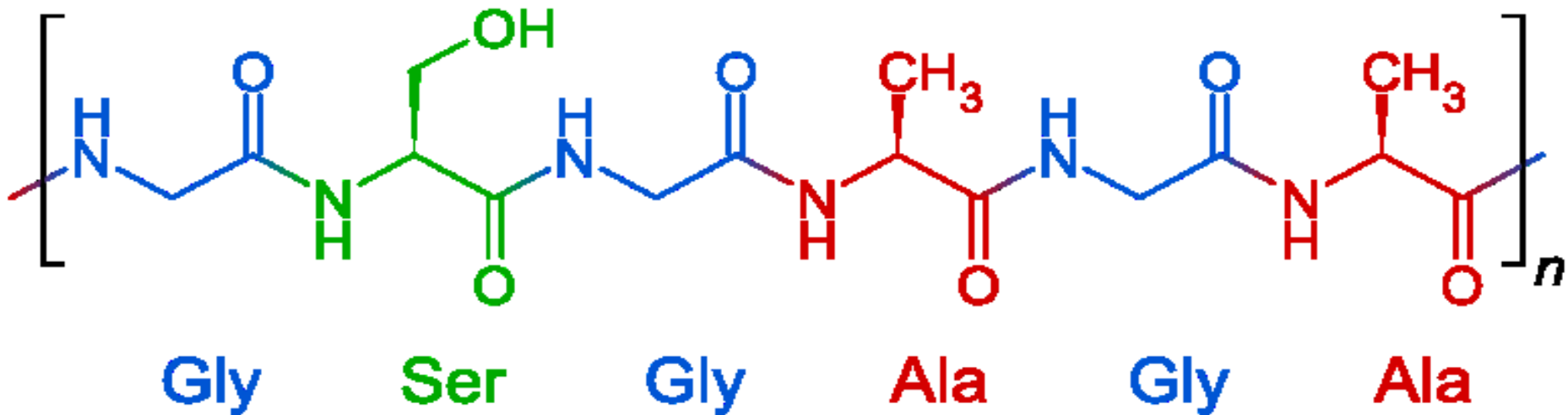
# Kde se vyskytuje FIBROIN?

- **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 včíměšků housenky [bource morušového](#). Je to jediné „nekonečné“ přírodní textilní vlákno.
- **Tento FIBROIN má typickou PRIMÁRNÍ STRUKTURU**
- **SEKUNDÁRNÍ STRUKTURA** fibroinu je  **$\beta$  skládaný list**



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

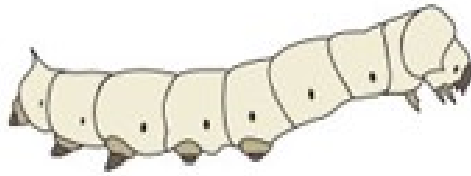


11.12.2022

PŘÍRODNÍ POLYMERY PŘF MU  
keratin & fibroin 10 2021

87



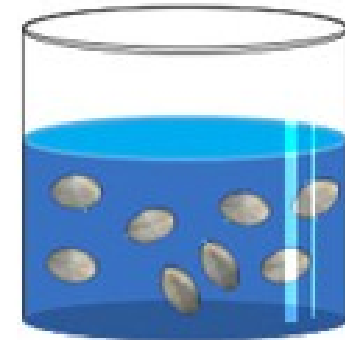


SILK WORM

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.

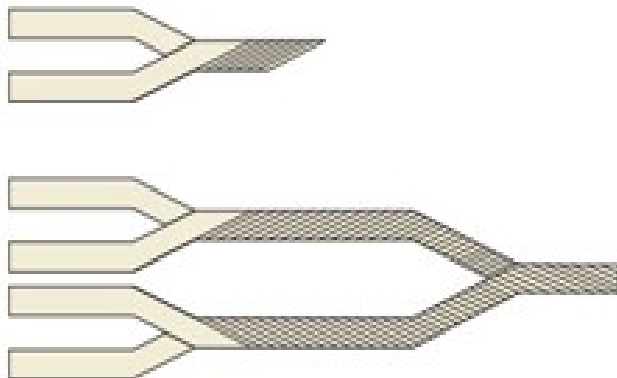


SILK COCCON

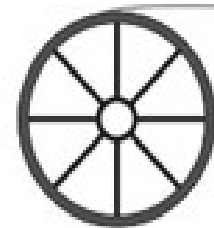


2) AS PART OF THE SEPARATION OF SERICIN (GLUE) FROM FIBROIN (USABLE SILK), THE DEGLUMMING PROCESS IS STARTED. 5 DIFFERENT METHODOLOGIES COULD BE USED IN ORDER TO PERFORM SUCH A SEPARATION.

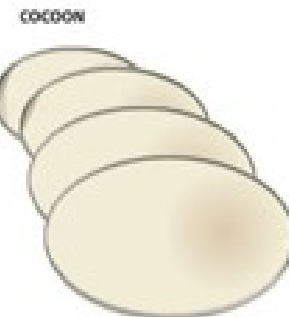
WEAVING



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



EYELET



COCCON

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



11.12.2022

PŘÍRODNÍ POLYMERY PŘF MU  
keratin & fibroin 10 2021

90

**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 (**ZAKUKLIT**). 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.

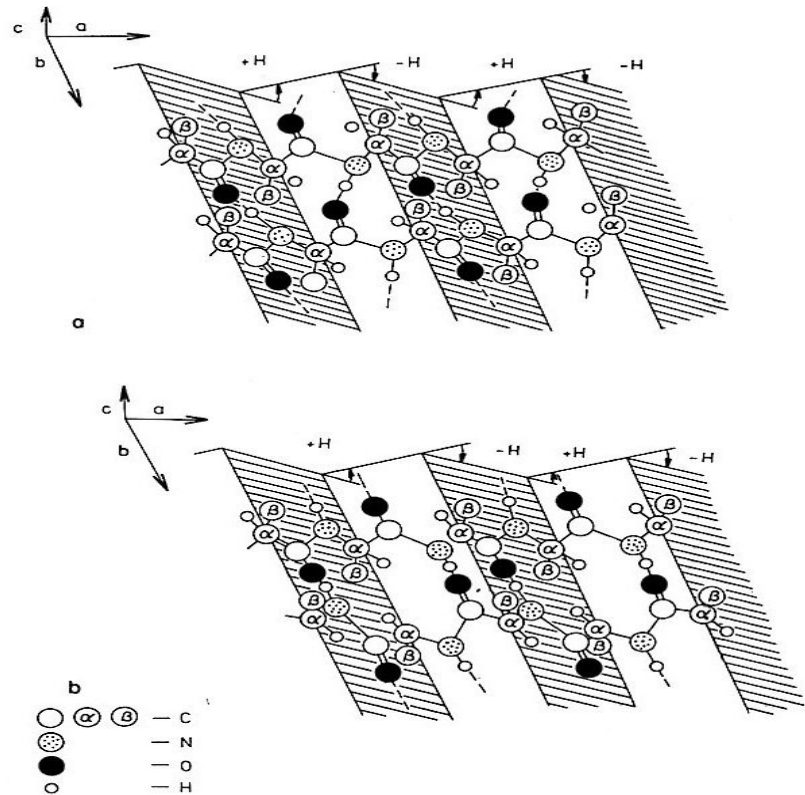
## **The degumming process**

- **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

## SEKUNDÁRNÍ STRUKTURA

### □ $\beta$ skládaný list



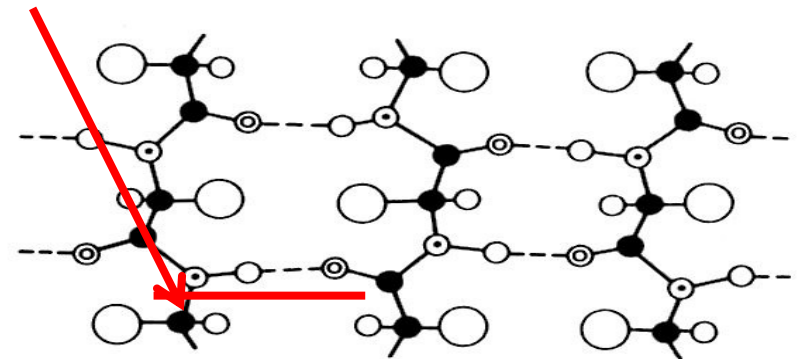
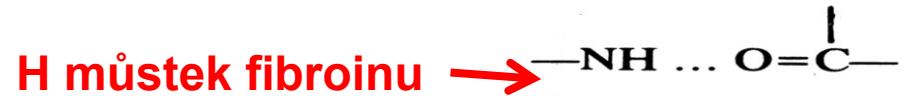
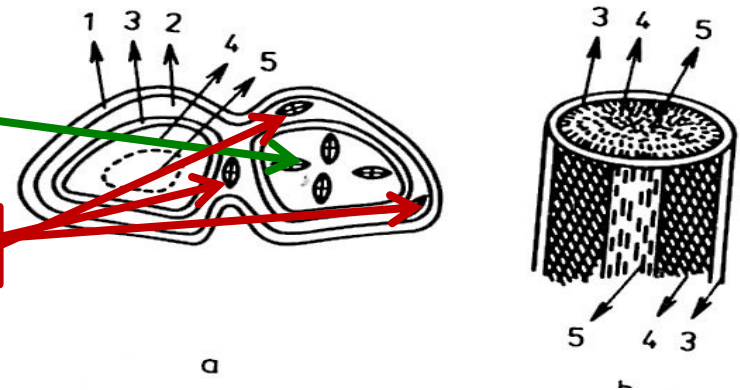
Obr. 4.11. Schéma znázorňujúca zriadenú polypeptidovú štruktúru: a) štruktúra so súhlasne orientovanými polypeptidovými reťazcami; b) štruktúra s nesúhlasne orientovanými polypeptidovými reťazcami. V smere osi  $a$  je reťazec viazaný kovalentnými väzbami, v smere osi  $b$  sú priradené reťazce viazané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

# I VLÁKNO PŘÍRODNÍHO HEDVÁBÍ JE SLOŽITÝ ÚTVAR

PRIMÁRNÍ VLÁKNA

SEKUNDÁRNÍ VLÁKNA

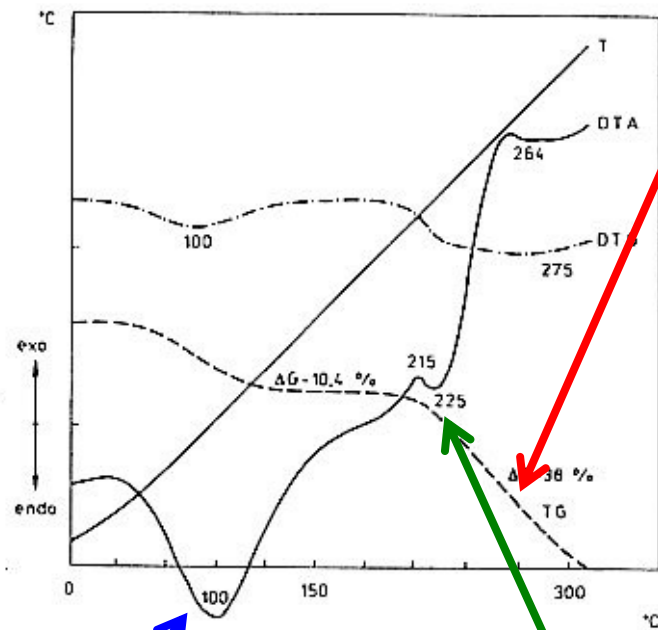
Je to tzv. **DVOJVLÁKNO** spojené sericinem (tzv. HEDVÁDNÝ KLIH) o délce 3000 – 4000 m



c

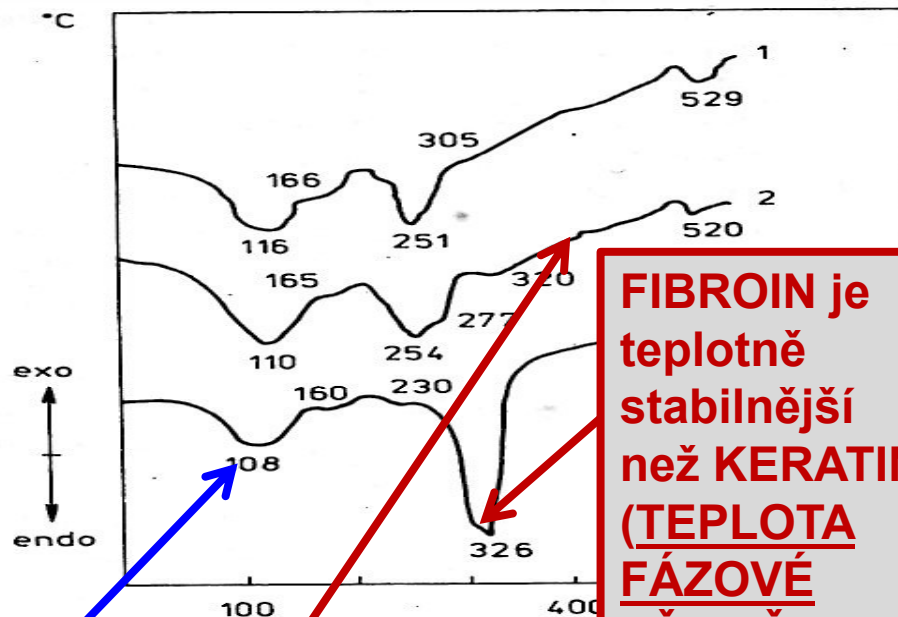
Obr. 11.1. Schéma priečného rezu vlákna prírodného hodvábu (a) a pozdĺžneho rezu fibroínového vlákna (b). — a) Priečný rez vlákna prírodného hodvábu: 1 — pokožka sericínu, 2 — jadro sericínu, 3 — kutikula fibroínového vlákna, 4 — jadro fibroínového vlákna, 5 — centrálna zóna fibroínového vlákna; b) pozdĺžny 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



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

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



Obr. 12.18. DTA krivky: 1 — ľudských masov, 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**

**β keratin (skládaný list) > amorfní keratin**

**Odsušení vody**

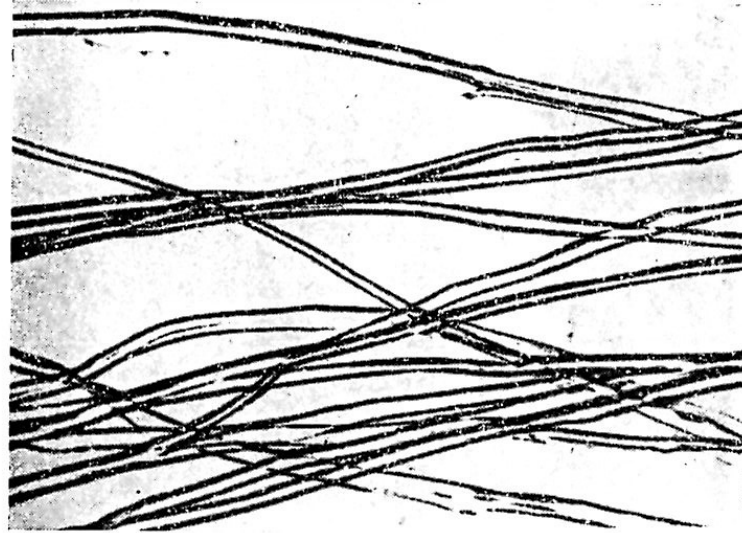
# CHEMICKÉ REAKCE A ROZPUSTNOST FIBROINU 1

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

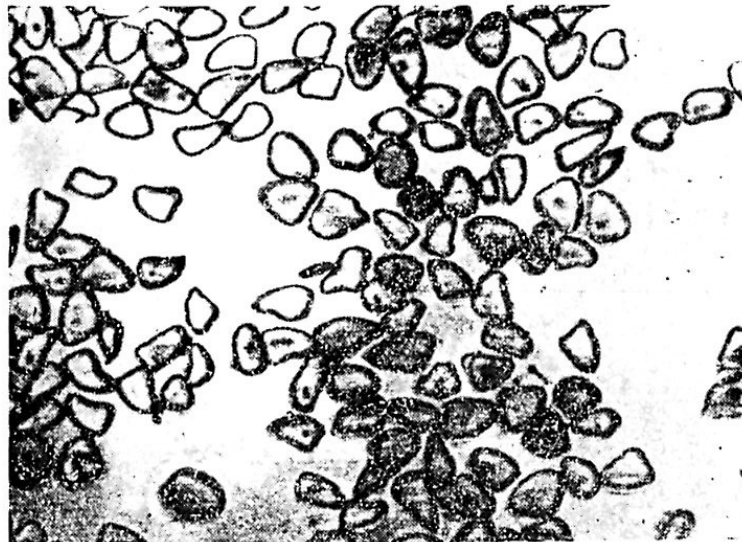
# CHEMICKÉ REAKCE A ROZPUSTNOST FIBROINU 2

- **ROZKLAD KYSELINAMI** (účinnější) – horká konc. HCl rozpouští do 30 minut kvantitativně
- **OXIDACE** –  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$  při vyšších koncentracích hedvábí poškozují
- CHLÓR, ACETANHYDRID, SOLI ALKALICKÝCH KOVŮ A ZEMIN (např.  $ZnCl_2$ ) rozpouštějí (podobně jako PA6)
- **TVORBA PŘÍČNÝCH VAZEB** – přes složitější organické sloučeniny

# PŘÍRODNÍHO HEDVÁBÍ pod mikroskopem



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

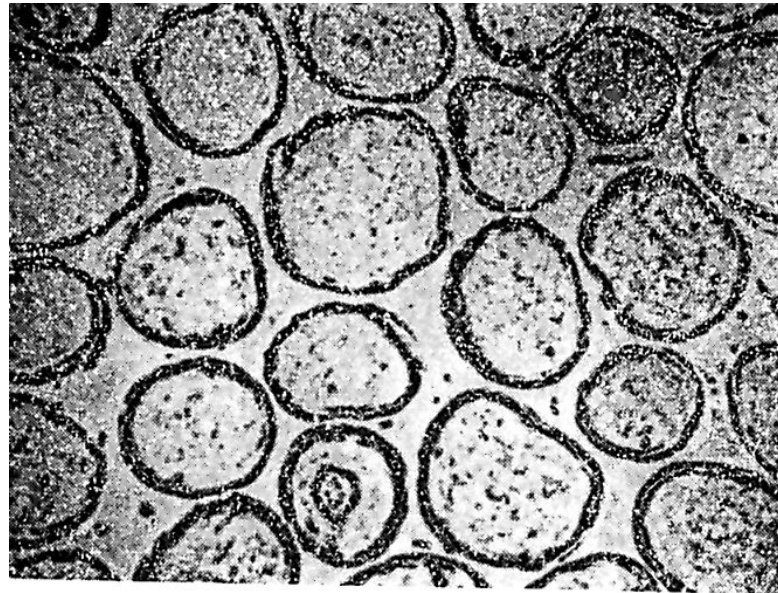
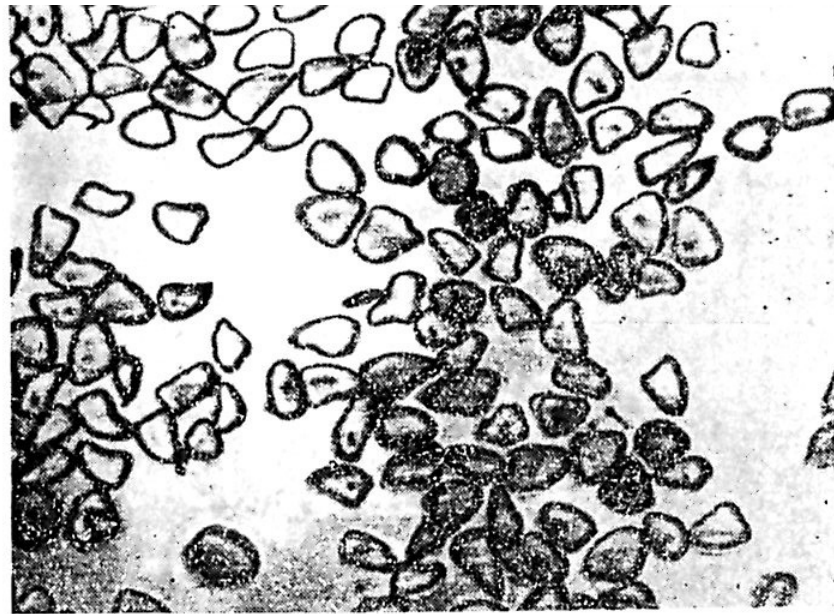


Obr. XIV.11.  
Příčný řez přírodního hedvábí  
(zvětšeno 500 ×)



# 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 už za první republiky*

# **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**