

Příprava a charakterizace filmů z keratinových hydrolyzátů

Bc. Kateřina Bařinková

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Kateřina BAŘINKOVÁ**
Osobní číslo: **T100035**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava a charakterizace filmů z keratinových hydrolyzátů**

Zásady pro vypracování:

Cílem práce bude z roztoků keratinových hydrolyzátů připravit filmy litím a následně po fixaci struktury budou studovány fyzikálně-mechanické vlastnosti.

Teoretická část práce bude zaměřena na popis proteinu keratinu, jeho složení, přípravy keratinových hydrolyzátů a jejich možné aplikace v obalovém průmyslu.

V praktické části bude provedeno:

- 1. Rozklad ovčí vlny na keratinový hydrolyzát alkalicko-enzymovou hydrolyzou**
- 2. Příprava keratinových filmů litím**
- 3. Charakterizace připravených keratinových filmů**
- 4. Diskuze a hodnocení zjištěných výsledků**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

WOOL, Richard P. Bio-based polymers and composites. Amsterdam: Elsevier Academic Press, c2005, 620 s. ISBN 01-276- 3952-7.

SIMPSON, W a G CRAWSHAW. Wool: science and technology. Cambridge, England: Woodhead, c2002, 368 s. ISBN 08-493- 2820-9.

GENNADIOS, Aristippos. Protein-based films and coatings. Boca Raton: CRC Press, 2002, 650 s. ISBN 15-871-6107-9.

DALEV, Pencho G. Utilisation of waste feathers from poultry slaughter for production of a protein concentrate. Bioresource Technology. 1994, 48(3), 265-267.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Ondřej Krejčí**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **11. února 2013**

Termín odevzdání diplomové práce: **17. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



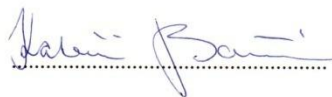

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 30. 4. 2013



¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydávalečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

²⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

³⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Diplomová práce je rozdělena na dvě části. Teoretická část je zaměřena na popis ovčí vlny, jejího složení, struktury a vlastností. Dále se práce zabývá přípravou a charakterizací keratinového hydrolyzátu. V poslední kapitole pojednává práce o přípravě, vlastnostech, modifikacích a aplikacích keratinových filmů. Experimentální část popisuje rozklad ovčí vlny na keratinový hydrolyzát alkalicko-enzymovou hydrolyzou. Následně byly připraveny keratinové filmy litím s přídavkem změkčovadla a síťovadel a po fixaci struktury byly studovány fyzikálně-mechanické vlastnosti.

Klíčová slova: vlna, keratinový hydrolyzát, modifikace, filmy, síťování

ABSTRACT

The master thesis is divided into two parts. The theoretical part is oriented on the description of wool, its composition, structure and properties. The work deals with the preparation and characterization of keratin hydrolysate. In the last chapter the work discusses preparation, properties, modifications and applications of keratin films. The experimental part describes the decomposition of wool into keratin hydrolysate by alkali-enzymatic hydrolysis. Subsequently films with plasticizer and cross-linking agents were prepared by casting, and after fixation their structure physical-mechanical properties were studied.

Keywords: wool, keratin hydrolysate, modification, films, cross-linking

Především bych zde ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce Ing. Ondřeji Krejčímu za odborné vedení, ochotný přístup, pomoc při experimentech a čas, který mi věnoval při vypracování práce. Dále paní laborantce Miroslavě Žaludkové za pomoc při experimentech.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 VLNA A KERATIN	13
1.1 VLNA	13
1.2 KERATIN	14
1.3 SLOŽENÍ VLNY.....	15
1.4 STRUKTURA VLNĚNÉHO VLÁKNA	16
1.5 VLASTNOSTI OVČÍ VLNY	17
1.5.1 Délka vlny	18
1.5.2 Lesk	18
1.5.3 Barva	18
1.5.4 Jemnost.....	18
1.5.5 Zkadeření (obloučkovitost)	20
1.5.6 Pevnost	20
1.5.7 Vlhkost	21
1.5.8 Hygroskopičnost	21
1.6 VÝZNAM VLNY	21
2 KERATINOVÉ ODPADY	22
2.1 PŘÍPRAVA KERATINOVÝCH HYDROLYZÁTŮ	22
2.2 APLIKACE KERATINOVÝCH HYDROLYZÁTŮ	24
3 KERATINOVÉ FILMY	25
3.1 PŘÍPRAVA KERATINOVÝCH FILMŮ	25
3.1.1 Lití	25
3.1.2 Termoplastifikace.....	26
3.1.3 Mikroenkapsulace	26
3.2 VLASTNOSTI KERATINOVÝCH FILMŮ	27
3.3 FILMY A POVLAKY.....	28
3.4 MODIFIKACE	28
3.4.1 Plastifikátory (změkčovadla)	28
3.4.2 Tepelné úpravy.....	29
3.4.3 Enzymatické úpravy.....	29
3.4.4 Chemické modifikace.....	30
3.5 APLIKACE KERATINOVÝCH FILMŮ	30

II PRAKTICKÁ ČÁST	31
4 CÍLE PRÁCE	32
5 ZPRACOVÁNÍ VLNY NA KERATINOVÝ HYDROLYZÁT.....	33
5.1 ÚPRAVA VLNY.....	33
5.2 ODTUČNĚNÍ ENZYMEM LIPEX 100T.....	33
5.3 ROZKLAD VLNY.....	34
5.4 SEPARACE	35
5.5 DIALÝZA	35
6 METODY HODNOCENÍ FILMŮ.....	37
6.1 STANOVENÍ SUŠINY	37
6.2 STANOVENÍ PH VODNÍHO VÝLUHU	37
6.3 STANOVENÍ POPELOVIN	38
6.4 ZKOUŠKA ROZPUSTNOSTI	38
6.5 MIKROCHEMICKÉ STANOVENÍ DUSÍKU – MICKRO-KJELDAHLOVA METODA	38
6.6 STANOVENÍ PROPUSTNOSTI VODNÍ PÁRY	39
7 NESÍŤOVANÝ FILM.....	41
7.1 PŘÍPRAVA NESÍŤOVANÉHO FILMU	41
7.2 ANALYTICKÉ STANOVENÍ	42
7.3 ZKOUŠKA ROZPUSTNOSTI	42
7.4 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA (TGA).....	44
8 FILM SÍŤOVANÝ DIALDEHYDEM ŠKROBU (DAS).....	45
8.1 PŘÍPRAVA FILMŮ	45
8.2 ANALYTICKÉ ZKOUŠKY	46
8.3 ZKOUŠKA ROZPUSTNOSTI	46
8.4 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA.....	49
8.5 ZKOUŠKA PROPUSTNOSTI VODNÍ PÁRY	50
9 FILM SÍŤOVANÝ GLUTARALDEHYDEM (GDS).....	52
9.1 PŘÍPRAVA FILMŮ	52
9.2 ANALYTICKÉ ZKOUŠKY	52
9.3 ZKOUŠKA ROZPUSTNOSTI	53
9.4 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA.....	55
9.5 ZKOUŠKA PROPUSTNOSTI VODNÍ PÁRY	56
10 POROVNÁNÍ FILMŮ	58
10.1 ANALYTICKÉ STANOVENÍ	58
10.2 ZKOUŠKA ROZPUSTNOSTI	59
10.3 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA.....	60
10.4 ZKOUŠKA PROPUSTNOSTI VODNÍ PÁRY	61
ZÁVĚR	63

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	65
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	68
SEZNAM OBRÁZKŮ	69
SEZNAM TABULEK.....	71

ÚVOD

Ovčí vlna se začala používat před více než deseti tisíci lety, kdy ji lidé využívali jako ochranný prostředek před nepříznivými klimatickými podmínkami. Nejstarším způsobem zpracování je vyrobení plsti ze srsti zvířat za pomoci horké vody a stálého tlaku. V textilním průmyslu se využívá vlna, která má vysokou kvalitu. Nezpracovaná vlna se stává odpadem, který je třeba dále zpracovávat.

Odpadní ovčí vlnu tvoří z velké části keratiny, které mají jeden hlavní společný znak, a tím je přítomnost disulfidických vazeb, které způsobují jejich nerozpustnost ve vodě a velkou odolnost proti působení proteolytických enzymů. Z tohoto důvodu jsou keratiny těžce zpracovatelné a tudíž málo využívané. Zlepšení jejich zpracovatelnosti lze dosáhnout rozštěpením jejich dlouhých molekul na kratší keratinové hydrolyzáty, které mohou najít uplatnění v mnoha technických, zemědělských a kosmetických odvětvích.

Aby se mohly keratinové hydrolyzáty více rozšířit, jako surovina pro praxi, bude nutné důkladně prozkoumat jejich vlastnosti a možnosti jejich dalších modifikací. Proto se v této práci budu zabývat přípravou a modifikací keratinových hydrolyzátů z vlny, z nichž budou dále vyrobeny vzorky filmů. U těchto filmů budou poté studovány některé zvolené parametry, aby bylo možné zhodnotit vliv modifikací na vlastnosti a uplatnitelnost připravených filmů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

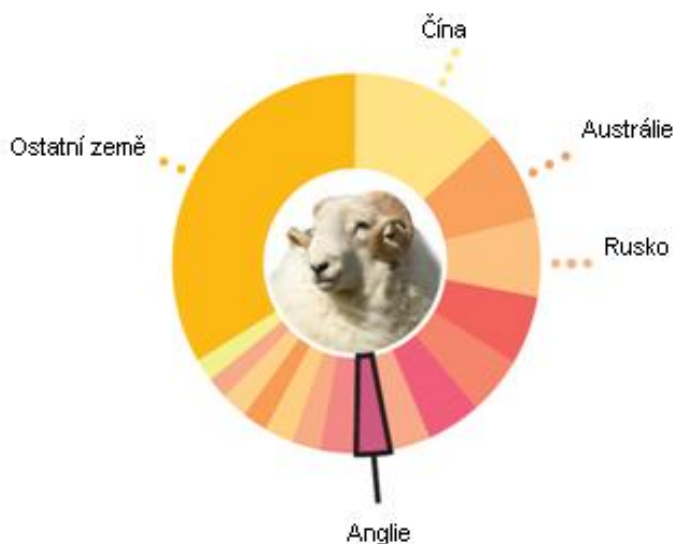
1 VLNA A KERATIN

1.1 Vlna

Chov ovcí je důležitou činností na většině území Evropy, Ameriky, Asie a Austrálie. Součástí chovu ovcí je také zpracování masa. Sběr vlny má po staletí důležitý význam hlavně v textilním průmyslu. Velká část vlny sklizené v Austrálii, Jižní Americe, Argentíně, Uruguay a na Novém Zélandu, se vyváží na severní polokouli do textilního průmyslu. Nejdůležitějšími producenty se postupem času staly Austrálie, Čína a Nový Zéland, kteří vyvíjeli a testovali nové trendy. Austrálie je dominantním producentem jemné vlny Merino, která patří k nejkvalitnější vlně po celém světě. Téměř polovina vyprodukované vlny pochází z Austrálie. [1]

Světová produkce ovcí v roce 2008

	000 kusů
Čína	136,430
Austrálie	76,900
Rusko	74,844
Indie	64,989
Írán	53,800
Súdán	51,100
Nový Zéland	34,100
Nigérie	33,874
Anglie	33,131
Pákistán	27,111
Jižní Afrika	25,233
Etiopie	25,017
Turecko	23,975
Sýrie	23,050
Španělsko	22,050
CELKEM	1,080,780



Obrázek 1: Světová produkce ovcí. [2]

Ovčí vlna patří mezi nejvýznamnější textilní vlákno živočišného původu. Představuje také vlákno vyspělé technologie. Ze zákona podle označení textilií je čistá střížní vlna materiálem získaným z živých zvířat. Čistá vlna může také obsahovat recyklovanou vlněnou trhaninu. [3, 4]

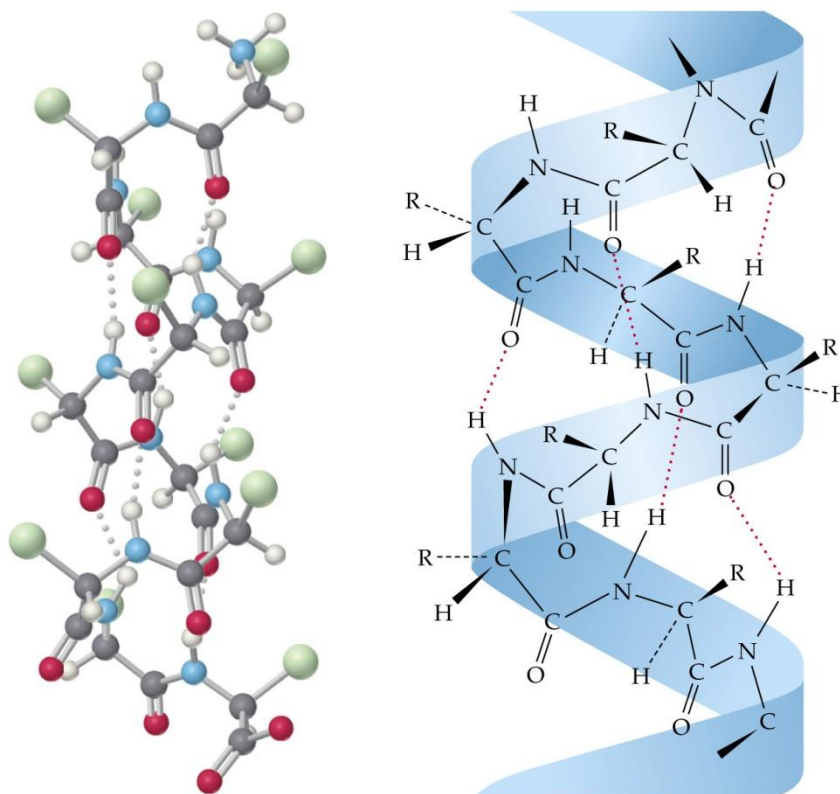
Vlna tvoří souvislou vrstvu na těle ovcí, kterou nazýváme rouno. Chlupy dělíme na kratší a jemnější, které označujeme jako podsadu. Dále delší a hrubší jsou pesíky. Stříháním živých ovcí získáváme střížní vlnu. Kvalita rouna není po celém těle ovcí stejná. Nejvyšší vlna se nachází na lopatkách a bocích ovce, střední kvalitu má vlna z hřebenu a nejnižší jakost vlny je na hlavě, ocase a nohou. Tato srst je hrubá. Ovce dělíme podle jakosti vlny: merinové, kříženecké, anglické a nížinné. [4]

Jako už bylo výše zmíněno, nejvyšší vlnu mají ovce merinové. Jejich vlna je kratší a jemná, rouno je tvořené podsadou. Kříženecké ovce vznikají spojením ovcí merino s méně kvalitním beranem. Tyto ovce dávají velké množství vlny dobré kvality. Anglické ovce mají vlnu dlouhou a lesklou, může být i jemná nebo hrubší podle různých anglických plemen. Je tvořena pesíky. Nejznámější plemena jsou Cheviot, Dartmoor, Dorset, Jacob, Leicester, Romney, Southdown, Suffolk, Welsh Mountain. Vlna nížinných ovcí se skládá z podsady i pesíku. Je hrubá, málo zkadeřená a poměrně dlouhá. Chovají se tam, kde se kříženeckým a merinovým ovcím příliš nedaří, díky nepříznivým klimatickým podmínkám. [4, 5]

1.2 Keratin

Struktura a chemické složení keratinových útvarů kůže má velkou míru heterogenity. Keratin považujeme za biologický útvar vytvořený z řady vzájemně dosti odlišných bílkovin. Keratin je základní složkou vlasů, vlny, štětín, srsti, peří, nehtů, kopyt, parohů a hedvábí. Obecně mají vláknitou (fibrilární) strukturu. Společným znakem je jejich nerozpustnost ve vodě, odolnost proti působení proteolytických enzymů a také přítomnost příčných disulfidických vazeb. Tyto můstky můžeme rozštěpit oxidačním nebo thionukleofilním (redukčním) způsobem. Oxidační štěpení bylo používáno hlavně v minulosti, dnes je většinou nahrazeno redukcí disulfidických příčných vazeb a následující alkyací thiolových skupin, protože vede k modifikaci dalších aminokyselin. Oxidace probíhá za pomoci peroxotové nebo permravněcí kyseliny. Vzniklé rozpustné produkty označujeme jako kerato-

sy, které na základě rozdílu v rozpustnosti rozdělujeme na tři odlišné frakce: α -, β -, γ -keratosy. Liší se molekulovou hmotností, obsahem síry a aminokyselinovým složením. α -keratosa obsahuje nejnižší podíl síry a má nejvyšší molekulovou hmotnost. Na rozdíl od γ -keratosy, která má nejvíce síry. [6, 7]



Obrázek 2: Spirálová struktura α -keratinu. [8]

1.3 Složení vlny

Z makromolekulárního hlediska je vlna složené vlákno, které obsahuje keratin, což je látka bílkovinné povahy. Dále obsahuje uhlík, vodík, kyslík, dusík a síru. Důležitou aminokyselinou ovčí vlny je vysoký obsah cysteinu, který vytváří můstky mezi jednotlivými řetězci i uvnitř jednoho řetězce. Keratin ovčí vlny obsahuje α -keratosy, β -keratosy a γ -keratosy. α -keratosy má zastoupení 60% a rozděluje se na α_1 -frakci s vyšší molekulovou hmotností a α_2 -frakci s nižší molekulovou hmotností v poměru asi 3:1. β -frakce 10%, která je nerozpustný zbytek po oxidaci vlny kyseliny peroctové. Zbylou část 30% obsahuje γ -keratosy s velmi nízkou molekulovou hmotností. [1, 6, 7]

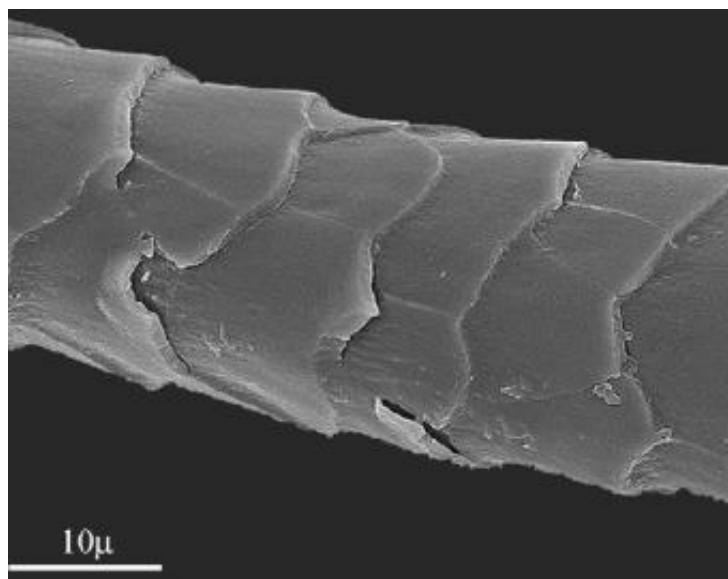
Kromě bílkovin vlna také obsahuje 2% vnitřních a vnějších lipidů. Ty jsou obecně známé jako vlnotuky a dají se zcela odstranit drhnutím. Nejznámější z tuků je lanolín. Ten chrání vlnu před znečištěním bakteriemi a jinými mikroorganismy. Výrazně se podílí na regeneraci vlny, a proto je často označován jako samočisticí efekt vlny. Zároveň lanolín snižuje křehkost a lámavost vlasu. [1, 9]

Vnitřní lipidy se skládají především z cholesterolu, mastných kyselin a polárních lipidů. Jedno procento z vlny se skládá z minerálních solí, zbytků nukleových kyselin a sacharidů. [1]

1.4 Struktura vlněného vlákna

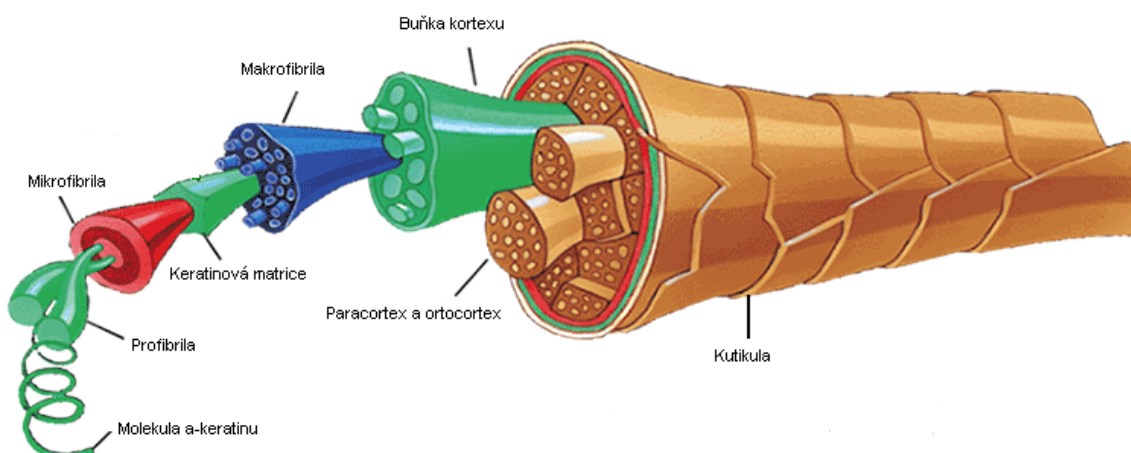
Ovčí vlnu podle jejího utváření můžeme rozdělit na pravou a nepravou. Pravá ovčí vlna se skládá z pokožky (kutikuly) a kůry (kortex). Nepravou vlnu utváří z histologického hlediska pokožka, kůra a dřev. [10]

- *Šupinatá vrstva* tedy *pokožka*, má ochranný význam. Tvoří obal chlupu o tloušťce 0,5 až 3 μ m, velikost je hlavně ovlivněna druhem plemene. Pokožku tvoří zrohovatělé buňky, které vytváří šupinky různých tvarů a uspořádání. Tento jev můžeme vidět na obrázku 3. [10, 11]



Obrázek 3: Vlněné vlákno pod mikroskopem. [12]

- *Chlupová kůra* je oddělena od pokožky blánou subcutis. Kůra obsahuje vřetenovité buňky tzv. fibrily, které se dělí na makrofibrily a mikrofibrily. Dále se kůra skládá z ortokortexu a parakortexu. Část ortokortexu se nachází na vnější straně zkadeření, je méně odolný vůči chemikáliím a fermentům. Parakortex je na vnitřní straně zkadeření. Tyto části zajišťují dobré mechanické vlastnosti ovčího vlákna, jako je pevnost, pružnost a tažnost. [10, 11]
- *Dřeň chlupu* se skládá z odumřelých buněk kůry, které mají uvnitř i v mezibuněčném prostoru vzduch a pigment. Dřeň je pórovitá, řídká tkáň, která nemá pro pevnost chlupu význam. Je jediná histologická součást vlny, která se pravidelně neopakuje. U ovcí merino ji nenajdeme z důvodu jemnosti vlněného vlákna. [10, 11, 13]



Obrázek 4: Struktura vlněného vlákna. [14]

1.5 Vlastnosti ovčí vlny

Fyzikální a chemické vlastnosti vlny se mění podle plemene ovcí, podle klimatických podmínek a také podle zdraví a stravy ovcí. Fyzikální vlastnosti se liší v průměru vlákna, délce a složitosti, zatímco chemické vlastnosti jsou závislé na obsahu aminokyselin. [1]

Mezi nejdůležitější vlastnosti vlny patří jemnost, délka, zkadeření, barva, lesk, vyrovnanost, charakter, pevnost, tažnost, pružnost a hygroskopičnost. [15]

1.5.1 Délka vlny

Ve zkadeřeném (původním) stavu se délka vlny označuje za přirozenou. Po natažení chomáčku získáme délku skutečnou. V praxi je vlna označována délkou skutečnou. Rozdíl mezi přirozenou a skutečnou délkou vlasu je dán zkadeřením. Vlna se měří tak, že se k povrchu těla ovce přiloží pravítko. Vlas musí být natažen, ale chomáč nesmí být přepjat. Můžeme říci, že čím je vlna jemnější, tím je kratší a naopak. [10, 13, 16]

1.5.2 Lesk

Je znakem jakosti vlny. Závisí na uspořádání šupin, velikosti a tvaru pokožky vlasu. Je znakem plemene, kondice, zdravotního stavu a výživy ovce. Nejžádanější je vysoký lesk, podle anglického plemene Leicester, umožňuje barvit finální výrobek. [16]

1.5.3 Barva

U našich plemen ovcí dominuje barva bílá, bez barevných příměsí. Hnědou až černou barvu vlny má jen malá část ovcí asiatských, španělských a severoafrických. Barva je znakem plemenné příslušnosti. [13, 16]

1.5.4 Jemnost

Vlnu spojujeme s pojmem sortiment a je dána střední jemností uváděnou v μm . Měla by být stejná po celé délce vlákna. Tato vlastnost je ovlivňována plemennou příslušností, pohlavím, topografií, věkem, výživou, zdravím a nemocí ovcí. Posuzuje se chovateli, obchodními partnery i zpracovateli vlny. Patří mezi kvalitativní vlastnosti. Vlnu dělíme na 16 základních sortimentů, ty najdeme v tabulce 1. V praxi se používá stupnice střeoevropská, která se označuje velkými písmeny abecedy od 5A po F. Další stupnice, o které hovoříme, je stupnici bradfordská, tato se používá spíše v textilním průmyslu. Vyjadřuje se symbolem 's, který se udává v číslech 100–32, což odpovídá počtu přaden o konstantní délce

560 yardů, tj. asi 512 m, upředených z 1 libry = 0,454 kg pravé vlny. Sortiment se zjišťuje opticky, gravimetricky a na principu odporu vzduchu. [15]

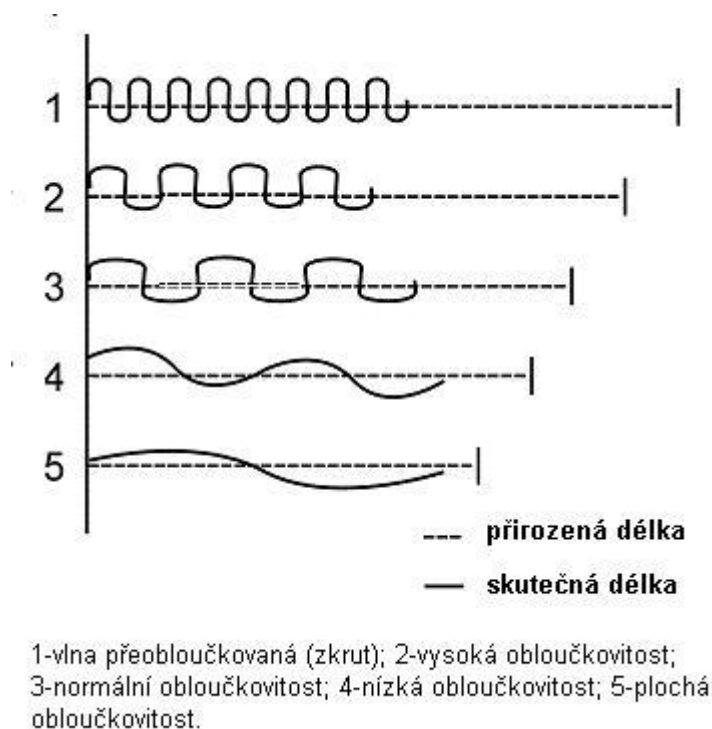
Tabulka 1: Stupnice sortimentů vlny. [15]

Střední jemnost (μm) ¹	Sortiment – stupnice		Obloučků na cm	Označení jemnosti	Roční délka (cm)
	Středoevropská	Bradfordská ² ('s)			
Do 14,4	5A	100	12	jemná	8-10
14,5-16,5	4A	90	11		
16,6-18,6	3A	80	10		
18,7-20,5	2A	70	9		
20,6-21,8	2A/A	64	8		
21,9-23,0	A	60	7		
23,1-25,0	A/B	58	6		
25,1-27,0	B	56	5	polojemná	10-14
27,1-29,0	B/C	56/50	4		
29,1-33,0	C	50	3		
33,1-35,0	C/D	48	2		
35,1-37,0	D	46	1,5	polohrubá	15-20
37,1-40,0	D/E	44	1,0		
40,1-45,0	E	40	0,5		
45,1-55,0	E/F	36	0,3	hrubá	nad 20
Nad 55,1	F	32	-		

Poznámka: 1 – částečně upraveno podle ČN 80 1123 Stupnice jemnosti vlny, 2 – orientační hodnoty

1.5.5 Zkadeření (obloučkovitost)

Tuto vlastnost ovlivňuje oboustranná skladba ovčího chlupu. U normálního zkadeření je výška a základna obloučku shodná, na rozdíl od vysokého zkadeření je výška vyšší, u nízké obloučkovitosti máme výrazně širší základnu. Vysokou obloučkovitost nazýváme zkrut. [16]



Obrázek 5: Základní typy zkadeření vlny. [16]

1.5.6 Pevnost

Pevnost vlny se udává, jako síla potřebná k přetržení. Mezi pevností a jemností se uvádí vysoká korelační závislost. Chlup hrubší má vyšší pevnost, avšak obsah dřenež snižuje pevnost. Specifická tažnost vlny je $17 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3}$, stejná jako u zlata. Objektivně se pevnost a tažnost zjišťuje na dynamometru (trhačka vlny). [10, 16]

1.5.7 Vlhkost

Vlhkost vlny by měla překročit 17 %. Je závislá na relativní vlhkosti, tlaku vzduchu a lanolinu. Máme několik typů vlhkosti: *přilnavá* (lze ji odstranit větráním), *kapilární* (odstraníme ji odpařováním), *hygroskopická* a *chemicky vázaná*. [10, 16]

1.5.8 Hygroskopičnost

Je schopnost vlny absorbovat vlhkost z okolního prostředí. Vlna může svou hmotnost zvýšit až o 50 %, díky lanolinu, který má schopnost navázat na sebe až 2,5 krát více vody, než byla jeho původní hmotnost. Důležité je vlnu skladovat v suchých a větraných místnostech. [10, 16]

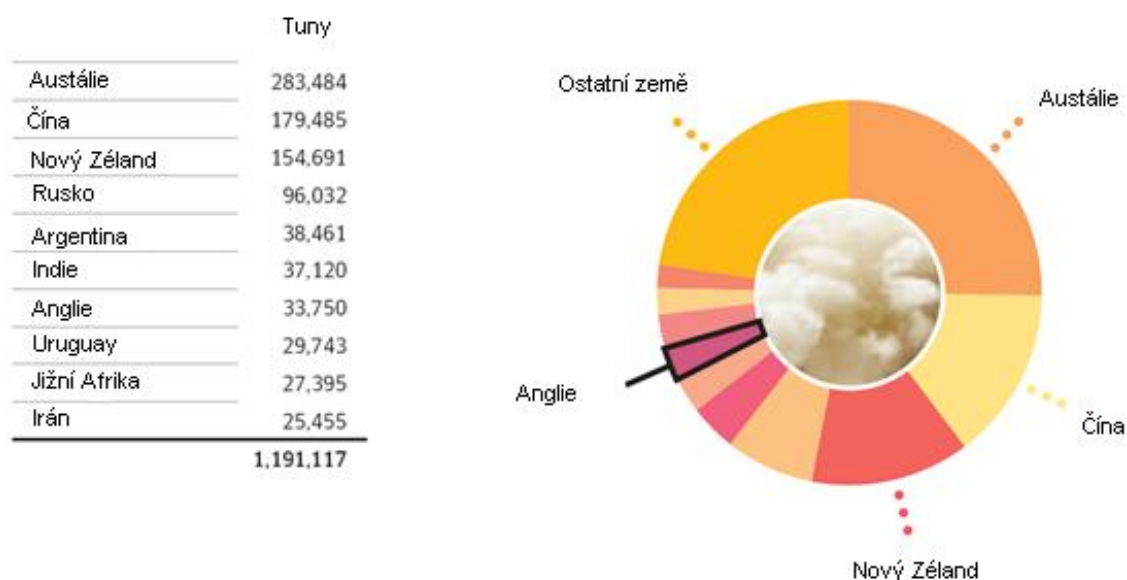
1.6 Význam vlny

Vlna je přirozenou ochranou pro ovce před vnějšími vlivy, což umožňuje chov ve všech půdních, geografických a klimatických podmínkách. Výrobky z vlny mají termoregulační účinek. V létě chladí a v zimě hřejí, udržují tak stálou tělesnou teplotu. Má specifickou schopnost pohlcovat vodu, vlhkost a pot do 40 % své hmotnosti, na rozdíl od bavlny, která pohlcuje 8 % a syntetické vlákno pouze do 3 %. Výrobky z vlny obsahují asi 0,1 % lanolinu, který představuje přirozenou ochranu proti znečištění mikroorganismy a bakteriemi, tomuto se přisuzuje samočisticí efekt vlny. Lanolin má za následek snižování křehkosti a lámavosti vláken, tím snižuje prašnost a vytváří nevhodné prostředí pro roztoče, kteří jsou původci různých alergií. Mezi další vlastnosti lanolinu patří také uklidňující účinky, které oceníme hlavně v lůžkovinách. Využívá se pro rehabilitační výrobky s náplní vlny, podporují klidný, nerušený a zdravý spánek. Vlna je ceněná pro antistatické účinky, díky tomu je vhodná pro alergiky. Vlna uvolňuje tzv. suché teplo, což má efektivní využití při léčbě revmatismu, působí pozitivně na klouby, svaly a cévy. Zmírňuje migrénu, a také příznivě působí při ledvinových obtížích. Tyto zmíněné specifické vlastnosti vlny podporují nové trendy zdravého životního stylu. V posledních letech se vlna začala využívat jako izolační materiál ve stavebnictví. [15]

2 KERATINOVÉ ODPADY

Keratinový hydrolyzát získáváme z keratinových odpadů, jsou to látky s vysokým obsahem nerozpustné bílkoviny, která tvoří její velkou část. [11]

Mezi pevný keratinový odpad patří – vlna, peří, kopyta, rohy a další. Každoročně se ho vyprodukuje velké množství. Např. drůbež má na svém těle 5 % peří. Každý den se na jatkách porazí 50 000 kusů drůbeže, ty vyprodukují 2 - 3 tuny peří. Statistické údaje z roku 2008 uvádějí, že světová produkce vlny byla 1,19 mil. tun viz. Obrázek 6. Na světě se vyprodukuje více než 5 mil. tun keratinového odpadu ročně. [11, 17, 18]

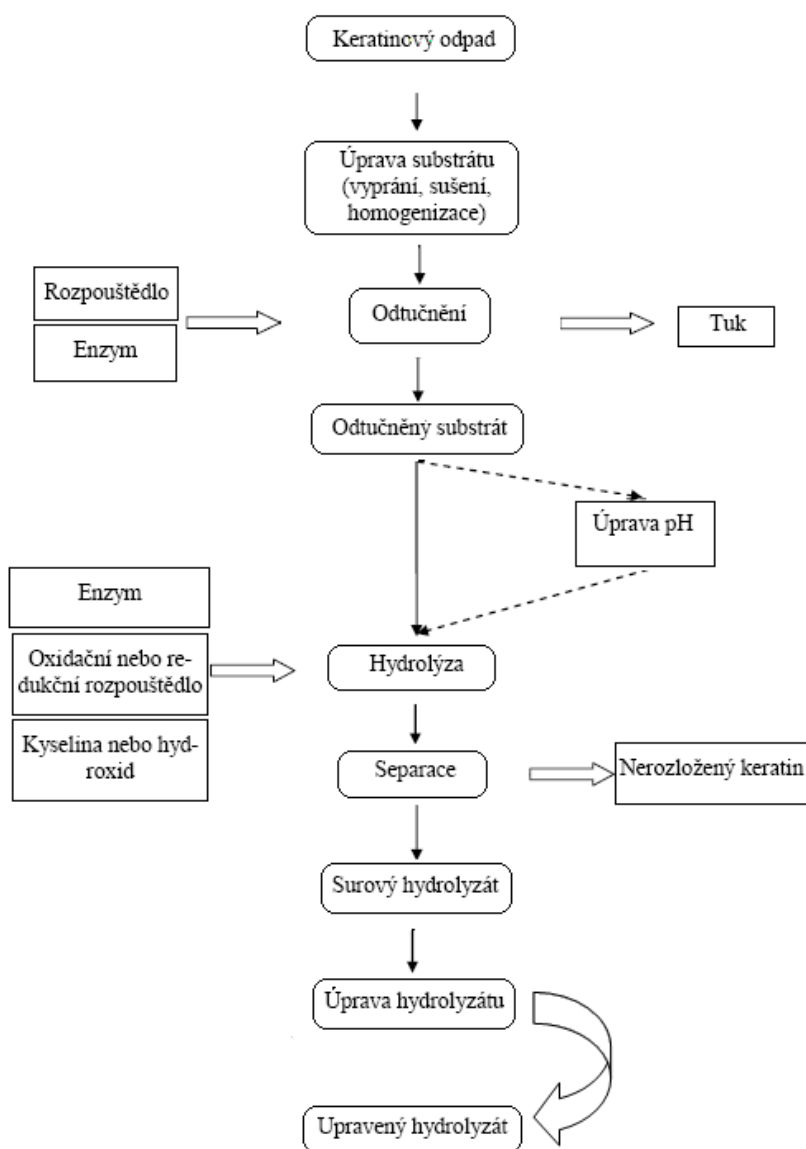


Obrázek 6: Světová produkce surové vlny v roce 2008. [2]

2.1 Příprava keratinových hydrolyzátů

Možností zpracování keratinových odpadů je výroba keratinových hydrolyzátů (KH). Hydrolýza keratinového odpadu může být více či méně podobná s postupem uvedeným na Obrázku 7. Keratinový odpad je vyprán, vysušen a homogenizován. Dále je nutné ze substrátu odstranit tuk extrakcí rozpouštědly. Používaná rozpouštědla jsou metanol, dietyléter,

chloroform, nebo můžeme použít k rozkladu lipolitycké enzymy. Odtučněný substrát je poté podroben hydrolýze, která se provádí pomocí enzymů, hydroxidů, kyselin nebo oxidačních a redukčních činidel. Před enzymovou hydrolýzou je důležité upravit pH substrátu. Po hydrolýze je zbylý nerozložený podíl oddělen filtrací nebo odstředěním. Surový substrát má být následně upraven pro další použití. Keratinový hydrolyzát můžeme zahušťovat. Získané roztoky se mohou použít pro zpracování máčení, natírání nebo odlévání. Také můžeme KH vysušit a získat prášek. Surový hydrolyzát je možné také upravovat přidávkou aditiv, plastifikátorů a síťovadel. [19]



Obrázek 7: Zpracování keratinových odpadů na keratinový hydrolyzát. [19]

Mezi nejstarší způsoby hydrolýzy považujeme alkalickou hydrolýzu, kterou použil např. Coward-Kelly a kol. [20]. Dalším používaným způsobem je kyselá hydrolýza popsaná a používaná Kurbanoglu a kol. [21]. Varianty zpracování keratinu na keratinové hydrolyzáty za pomoci redukčního štěpení řetězců keratinu popsal ve své práci Schrooyen [22]. V dnešní době se nejčastěji používá enzymová hydrolýza s využitím enzymů produkovaných bakteriemi a houbami. Využití bakterií popisují Correa a kol. [23], Lateea a kol. [24], nebo Chao a kol. [25]. Možnosti použití hub pro rozklad keratinu popisuje Kaul a kol. [26]. Abychom zvýšili účinnost rozkladu je vhodné, výše popsané postupy kombinovat. [18]

2.2 Aplikace keratinových hydrolyzátů

Keratinové hydrolyzáty mají uplatnění v řadě průmyslových odvětví. Používají se jako sorbety, nosiče a fólie. Jsou vhodné jako povlaky a obaly na maso, drůbež a ryby. V kosmetice se aplikují v rozpustné formě, ve formě vláken, prášků a gelů. Mohou se vázat na strukturu vlasů nebo nehtů a vyhlazovat jejich povrch a zpevňovat je. Používají se v zemědělství jako hnojivo a do krmných směsí. [19, 27-29]

3 KERATINOVÉ FILMY

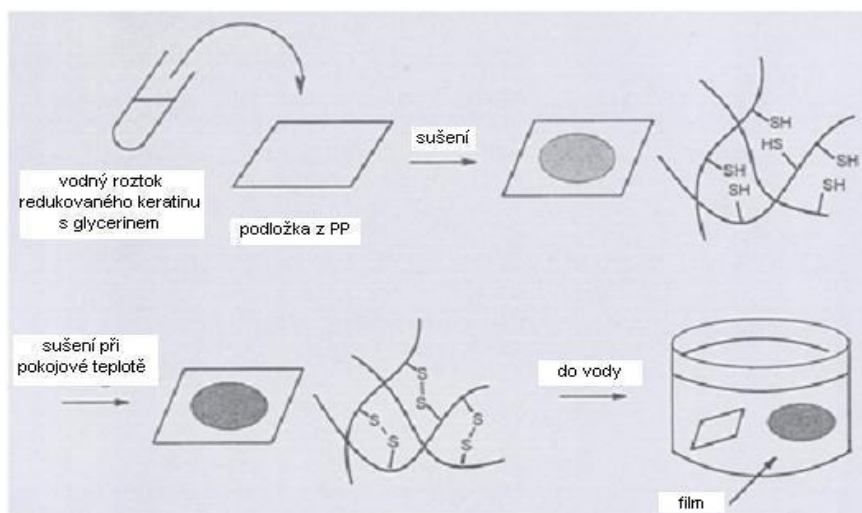
Keratinové filmy vznikají oxidací redukovaných forem keratinu. [27]

3.1 Příprava keratinových filmů

Keratinové filmy mohou být připravovány různými způsoby. Mezi nejčastěji používané patří lití, termoplastifikace a zvláštním druhem filmů je příprava mikrokapsulí.

3.1.1 Lití

Vodné roztoky redukovaných keratinů o koncentraci 2,1 % w/w se smíchá s glycerinem 50 % w/w z proteinu. Roztok se vylije na hladkou plochu z PP desky a nechá se vysušit v exsikátoru při pokojové teplotě. Když jsou filmy vysušené, zahřejí se na 80 °C na 15 minut a odloupnou se z desky. Dále je nutné desku s vytvořeným filmem ponořit do destilované vody, aby došlo ke snadnější separaci filmu od podložky. Někdy se ještě filmy propláchnou destilovanou vodou a nechají se vysušit při pokojové teplotě. [30]



Obrázek 8: Proces přípravy keratinového filmu z vodného roztoku redukovaného keratinu.

[30]

3.1.2 Termoplastifikace

Na základě patentových technologií je možné filmy připravovat termoplastifikací keratinu, respektive směsi keratinu a pšeničného glutenu obsahující další plastifikátory. [29]

Termoplastifikace je metoda, díky které je možné připravovat filmy. Je to velmi atraktivní metoda, neboť podle výzkumných studií některé proteiny vykazují termoplastické vlastnosti. Při tomto způsobu se vyhneme odpařování rozpouštědla při sušení, jak to je u metody lití. Termoplastifikace spočívá v tom, že se protein s použitím změkčovadel zpracovává plastikářskými technikami nad T_g . Z vzniklé kaučukovité hmoty se formuje požadovaný výrobek, který následným ochlazením získá stabilní tvar. V praxi se postupuje následovně: práškový protein se naplní do extrudéru, přidá se voda v množství nad 20 % a další změkčovadla např. glycerol. Směs je intenzivně míchána při teplotě cca 100 °C, aby vznikla těstovitá konzistence. Ta se poté vytlačuje přes formu na požadovaný tvar a rozměr a nakonec se ochlazením rychle vytvrdí. Nejdůležitějším rysem extruze je volba podmínek při zpracování směsi, jako je doba, tlak a teplota. Doba zpracování směsi v extrudéru se pohybuje od několika sekund po několik minut. Teplota je v rozmezí 140–200 °C. [27]

3.1.3 Mikroenkapsulace

Vodné roztoky redukováného keratinu se velmi často používají pro přípravu obalových materiálů pro mikrokapsule, které se v praxi připravují nejčastěji ultrazvukovou vibrací. Při níž se připraví suspenze proteinových mikrokapsulí naplněných ve vodě nerozpustnými lipidy. Mikroenkapsulace zahrnuje emulsifikaci a chemické síťování proteinových molekul. [29]

Příprava mikrokapsulí probíhá takto: Připraví se směs vodného roztoku redukováného keratinu 1,8% w/w, organického rozpouštědla 50% v/v a enkapsulovaná látka. Jako rozpouštědlo se používá toluen, xylen a isopropylfenol. Do připravené směsi se ponoří ultrazvuková sonda a probíhá mechanické míchání po dobu 3 min a 22 °C. Vzniklá suspenze se odstředí na odstředivce při 1000 ot.min⁻¹ po dobu 15min. Oddělí se horní vrstva obsahující mikrokapsule, která se několikrát smíchá s vodou a odstředí se, až je vodná fáze téměř čistá. Velikost mikrokapsulí je 6–10 μm a tloušťka stěny 0,05–1 μm. Účinnost enkapsulace je více než 95 %. Keratinové mikrokapsule ztrácejí tvar při zahřívání ve zředě-

ných vodných roztocích 2-merkptoethanolu, dochází ke štěpení –S–S– vazeb. Proto jsou keratinové mikrokapsule méně vhodné pro enkapsulaci antioxidantů, jako je vitamín C, E, klesá jejich účinnost. [29]

3.2 Vlastnosti keratinových filmů

Keratinové filmy jsou transparentní, mají hustě sesíťovanou strukturu a hladký povrch. Ve vodě bobtnají a mohou zvětšit svou délku až o 50 %. Smršťují se ve vroucí vodě. Filmy jsou nerozpustné v organických rozpouštědlech. Při zahřívání ve vodném roztoku 2-merkptoethanolu se filmy rozpadají na malé části nebo se rozpouštějí hlavně kvůli štěpení disulfidických vazeb. Při postupném zahřívání došlo k rozpadu filmu. [30]

DSC analýza ukázala vrchol endotermního píku kolem 250 °C, který je způsoben táním, nebo rozkladem β -struktury keratinových filmů. [30]

Tabulka 2: Fyzikální vlastnosti keratinových filmů. [30]

Vlastnosti filmů	Tloušťka / relativní vlhkost	
	40 μm / 65 %	33 μm / 85 %
Pevnost v tahu (MPa)	11	5
Protažení při přetržení (%)	32	42
Youngův modul (MPa)	250	88
Obsah vody (%)	9	12
Bobtnání v délce (%)	140	140

Propustnost pro různé organické i anorganické látky včetně keratinových filmů byly stanoveny podle Nakagaki a Yonese v roce 1971. Aby se dosáhlo, co největší efektivity v difúzní oblasti, byly vzorky filmů vloženy mezi dvě vodní komory. První komora byla naplněna prostupující látkou a druhá vodným roztokem etylen glycerolu při stejném osmotickém tlaku. Je zřejmé, že se zvyšující se molekulovou hmotností propustnost klesá. Z pokusu vyplývá, že keratinové filmy mají menší propustnost pro vodní páry a plyny, na rozdíl od kolagenových filmů sesíťovaných glutaraldehydem. [30]

Filmy jsou biologicky rozložitelné. Při hydrolýze keratinových filmů trypsinem z hovězího pankreasu při 37 °C a pH 7,6 se za 20 týdnů rozložilo 55 % filmu. [29, 30]

3.3 Filmy a povlaky

Postupem času se zvyšuje zájem o rozvoj filmů a povlaků z obnovitelných zdrojů z biopolymerů jako obalových materiálů. Filmy a povlaky se často zaměňují. Obvykle jsou filmy samostatné, soběstačné struktury, které jsou předem vytvořené a umístěné na, nebo mezi složkami potravy. Povlaky jsou tenké vrstvy materiálů tvořené přímo na povrch potravinářského výrobku, které jsou určeny k ochraně. Mohou být připravovány máčením, stříkáním nebo natíráním. [31]

Obecně platí, že účel jedlých filmů a povlaků je inhibovat migraci vlhkosti, plynů, vůní, lipidů a udržovat (nést) složky potravin jako je příchuť, antioxidanty a antibakteriální látky. Dále se používají pro zlepšení mechanické celistvosti a zachování charakteru potravin. Proteiny jsou hojně dostupné z obnovitelných zdrojů rostlinného i živočišného původu, můžou být použity jako surovina pro tvorbu jedlých filmů a povlaků. [31]

3.4 Modifikace

Různé fyzikální, chemické a enzymatické úpravy jsou používány k modifikaci funkčních vlastností bílkovinných filmů a povlaků. Většina těchto postupů má za cíl zvýšit zesíťování struktury filmů a povlaků. [31]

3.4.1 Plastifikátory (změkčovadla)

Proteinové filmy a povlaky musí mít dobrou pevnost a pružnost, aby se zabránilo praskání při manipulaci a skladování. Proto se k těmto filmům přidávají nízkomolekulární změkčovadla, která zvyšují flexibilitu a zjemňují strukturu vytvořených filmů. Obecně platí, že pronikáním změkčovadla mezi polymerní řetězce dojde k fyzikálně-chemické soudržnosti s polymerem, a tím pádem se redukuje soudržnost uvnitř filmové sítě a efektivně rozšiřuje a změkčuje strukturu filmu. Na druhou stranu změkčovadla snižují bariéro-

vé vlastnosti filmů, zejména vůči vlhkosti, plynům a aromatickým sloučeninám. Množství plastifikátoru se pohybuje v rozmezí 10–60 % na hmotnost proteinu. [31]

Nejčastěji používané plastifikátory jsou polyoly glycerol a sorbitol, které jsou na bázi proteinů. Další hydrofilní molekuly, které se používají, jako změkčovadla jsou triethylenglykol, polyethylenglykol, propylenglykol, glukóza, sacharóza, ale i mastné kyseliny jako je kyselina olejová, kyselina palmitová, kyselina stearová a kyseliny linolové kyseliny, které byly použity k plastifikaci zein fólie. Jako účinné změkčovadlo můžeme použít i vodu, která sama o sobě snižuje teplotu skelného přechodu. Obsah vlhkosti ve filmu ovlivňuje relativní vlhkost v okolním prostředí, v němž je film umístěn, a tak působí velkou měrou na jeho vlastnosti. [31]

Filmy mohou být také připraveny litím redukovaných forem keratinu z roztoku, smíchány s chemickými síťovadly jako je etylenglykol-diglycidylether, glyceroldiglycidylether. Keratinové filmy bez přídavku plastifikátorů byly velmi křehké. Přidáním síťovadel došlo k zesíťování filmu, zvýšila se jeho houževnatost, flexibilita a čirost. [32]

3.4.2 Tepelné úpravy

Tepelná modifikace mění vlastnosti proteinových filmů, na které bylo působeno teplotou v rozmezí 55–140 °C a dobou od několika minut až po 24 hodin. Tepelné úpravy proteinů podporují tvorbu intramolekulárních a intermolekulárních příčných vazeb, na kterých se především podílí zejména lysinové a cystinové aminokyselinové zbytky. Obecně platí, že tepelně upravené filmy mají vyšší pevnost v tahu, nižší modul pružnosti, rozpustnost ve vodě a propustnost pro vodní páry. [31]

3.4.3 Enzymatické úpravy

Enzymy se používají ke zlepšení vlastností filmu a podporují síťování proteinu. Například peroxidáza, která se katalyzuje oxidací tyrosinu, neovlivní propustnost pro vodní páry, ale zvýší pevnost v tahu a rozpustnost proteinu. Vzhledem ke zvýšené rozpustnosti proteinů enzymatickou úpravou bylo konstatováno, že enzym způsobil degradaci proteinů. Dalším používaným enzymem je transglutamináza. Tento enzym je izolován z krevní plazmy skotu a jater pokusného morčete a prasete. Katalyzuje se tvorbou ϵ -(γ glutamyl)-lysyl příčných vazeb proteinu. Tento film je nerozpustný v dodecylsulfátu sodném a v

2-merkaptoetanolu, byl však stravitelný proteolytickými enzymy. U tohoto sesíťovaného filmu se zvýšila pevnost v tahu a odolnost vůči vlhkosti. [31]

3.4.4 Chemické modifikace

Mono-funkční a bi-funkční aldehydy mají schopnost tvořit kovalentní intramolekulární a intermolekulární síťované bílkoviny. Několik studií se zaměřilo na účinky formaldehydu a glutaraldehydu. V těchto studiích byly filmy a povlaky namáčeny v roztocích aldehydu. Byly vystaveny parám aldehydu nebo přímo začleněny do proteinového roztoku. Obecně jde říci, že zpracováním aldehydu se zvyšuje pevnost v tahu, redukuje model pružnosti a rozpustnost ve vodě. Toxická povaha aldehydů omezuje jeho použití takto připravených filmů pro potravinářské účely. Jsou i jiné látky schopné modifikovat vlastnosti filmů jako je například epichlorhydrin a dodecyl sulfát sodný. [31]

3.5 Aplikace keratinových filmů

Široké uplatnění najdeme při použití keratinových redukováných forem pro přípravu obalových materiálů jako mikrokapsulí. Keratinové mikrokapsule se používají jako nosiče barviva, příchutě, vůně a léčiva. Výhodou enkapsulace je, že si látka zachová svoji aktivitu po delší dobu. A také můžeme ovlivnit její uvolnění na specifickém místě. [30]

V posledních letech roste poptávka po nových biokompatibilních materiálech. Větší pozornost je zaměřena na tkáňové inženýrství, které stále vyžaduje přírodní i syntetické polymery. Nicméně jejich použití je velmi omezené. Proto jsou připravovány filmy z keratinových hydrolyzátů, tak aby bylo možné využít jejich biokompatibilitu jako bílkovinného materiálu. Díky své chemické podobnosti s lidskou kůží a vlasy je vhodným zdrojem pro tkáňové inženýrství. [32, 33]

V roce 2002 se k výrobě keratinovým filmům přidává chitosan, který je používán v lékařských aplikacích. Přídavek chitosanu do keratinových filmů vede ke zvýšení mechanických vlastností, biokompatibility, podporuje hojení ran a je dobrý podklad pro kultivaci buněk. [34]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍLE PRÁCE

Cílem práce bude z připravených keratinových hydrolyzátů vyrobit modifikované filmy, u nichž budou studovány a vyhodnocovány fyzikálně-mechanické vlastnosti.

Prvním dílčím cílem je tedy připravit vyčištěný keratinový hydrolyzát z odpadní ovčí vlny. Pro rozklad vlny byla vybrána metoda alkalicko-enzymové hydrolýzy a pro čištění keratinových hydrolyzátů byla zvolena metoda dialýzy.

Druhým dílčím cílem je připravit filmy z keratinových hydrolyzátů s přísádky změkčovadla a síťovadel.

Posledním dílčím cílem je u těchto filmů provedení fyzikálně-mechanických zkoušek a jejich analýza.

5 ZPRACOVÁNÍ VLNY NA KERATINOVÝ HYDROLYZÁT

Výchozím materiálem pro tento experiment byla použita odpadní ovčí vlna.



Obrázek 9: Odpadní ovčí vlna.

5.1 Úprava vlny

Odpadní ovčí vlnu bylo potřeba nejdříve zbavit nečistot vypráním ve vlažné vodě. Dále byla vyprána ve vodě s mycím prostředkem, aby byla zbavena mastnoty. Vlna byla propírána vodou až do odstranění veškerého mycího prostředku.

5.2 Odtučnění enzymem Lipex 100T

Další fází úpravy vlny bylo odtučnění lipolytickým enzymem Lipex 100T (výrobce Novozymes, Dánsko). Poměr vlny:vody = 1:50, teplota při odtučňování 40 ± 2 °C a doba odtučnění 24 hodin. Přídavek 1 % enzymu, vztaženého na hmotnost suché vlny. V našem případě 2,5 g Lipex na 8 l vody. Před přidáním enzymu byla upravena hodnota pH na 8 pomocí 5M NaOH. V průběhu odtučňování byla směs několikrát promíchána.

Po skončení odtučnění byla vlna promývána ve vodě a vysušena v horkovzdušné sušárně při 103 ± 2 °C. Nakonec byla vlna pomletá na nožovém mlýně s velikostí ok síta 1 mm. Upravená vlna byla uchovávána při pokojové teplotě v exsikátoru nad vysušeným silikagelem.



Obrázek 10: Pomletá ovčí vlna na nožovém mlýně.

5.3 Rozklad vlny

Rozklad vlny byl proveden ve dvou stupních.

- 1. stupeň: 400 g vlny v povlaku, 8 l destilované vody, 48 g KOH (aby vznikl 0,6% roztok), 48 hodin hydrolýzy (6 hodin v pračce – 30 minut míchání + 30 minut stání) při teplotě 90 °C, po 6 hodinách byla celá směs přelitá do nádoby a uzavřena víkem, aby nedocházelo k odpaření směsi a vložena do vytemperované sušárny na 90 °C po dobu 42 hodin.
- 2. stupeň: upraveno pH přidáním enzymu 20 g Savinase 6.0T (5 % na navážku vlny), 24 hodin hydrolýzy (6 hodin v pračce – 30 minut míchání + 30 minut stání) při teplotě 60 °C, po 6 hodinách byly celá směs přelitá do nádoby a uzavřena víkem, aby nedocházelo k odpaření směsi. Vložena do vytemperované sušárny při 60 °C po dobu 42 hodin.

5.4 Separace

Získaný roztok hydrolyzátu byl filtrován přes 16 vrstev PA tkaniny (oka 150 μm) a odstředěn 4000 ot/min po dobu 10 minut, aby došlo k odstranění nerozloženého materiálu. Dále byl zahuštěn při 60 °C na vakuové odparce a vysušen v sušárně při 60 °C, tím byl připraven keratinový hydrolyzát.



Obrázek 11: Vysušený keratinový hydrolyzát.

5.5 Dialýza

Dialýza se používá k čištění keratinového hydrolyzátu, který byl připraven alkalicko-enzymovou hydrolyzou z odpadní ovčí vlny. Z keratinového hydrolyzátu (KH) jsou odstraněny nízkomolekulární frakce a popeloviny.

Byl připraven roztok s 15 g KH + 500 ml destilované vody. Vše bylo důkladně rozmícháno v kádince za pomoci magnetického míchadla. Membrána tvaru válce o průměru 8 cm a délce 40 cm s propustností pro látky s molární hmotností menší než 12 kDa. Do nádoby bylo dáno 5 l destilované vody. Bylo třeba namočit dialyzační celulósovou membránu (Sigma-Aldrich D9402), aby se dala rozdělit pro nalití rozmíchaného roztoku KH. Membrána byla na jednom konci uzavřena svorkou, byl nalit roztok KH do membrány a uzavření druhého konce svorkou. Membrána byla vložena do nádoby s 5 l destilované vody a uzavřena víkem. Nádoba byla vložena na třepačku na 72 hodin při pokojové teplotě. Každých 24 hodin byla vyměněna destilovaná voda o objemu 5 l. KH po dialýze byl vylit na silikonový plech a sušen v sušárně při teplotě 80 °C.



Obrázek 12: Dialyzační celulózová membrána naplněná roztokem KH.



Obrázek 13: Vysušený keratinový hydrolyzát po dialýze.

6 METODY HODNOCENÍ FILMŮ

6.1 Stanovení sušiny

Stanovení bylo vždy prováděno 2x. Do předsušených koželužských misek byl na analytických vahách s přesností 0,0001 g navážen přibližně 1 g vzorku. Misky byly vloženy do sušárny při 103 ± 1 °C na 2,5 hodiny. Poté byly misky umístěny do exsikátoru a po vychladnutí zváženy. Tento postup byl opakován do konstantní hmotnosti vzorků.

Výpočet sušiny podle vztahu:

(1)

$$S = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100$$

m_1 ... hmotnost vzorku po vysušení (g)

m_0 ... hmotnost vzorku před vysušením (g)

S ... obsah sušiny ve vzorku (%).

6.2 Stanovení pH vodního výluhu

Do Erlenmayerovy baňky (EB) bylo naváženo na analytických vahách s přesností 0,0001 g cca 0,5 g vzorku. Ke vzorku bylo přilito 50 ml vody. EB byla uzavřena zátkou a umístěna na třepací zařízení po dobu 60 minut při teplotě 20 ± 5 °C. Hodnota pH byla změřena pH metrem s přesností na pH 0,01. Stanovení vždy provádíme 2 x u stejného vzorku.

Výpočet pro pH vzorku ze vztahu:

(2)

$$pH = pH_{H_2O} - pH_{VZ}$$

pH_{VZ} ... naměřené pH vzorku

pH_{H_2O} ... naměřené pH destilované vody.

6.3 Stanovení popelovin

Stanovení bylo vždy prováděno 2x. Na analytických vahách s přesností 0,0001 g byl zvážen přežíhaný a vychladnutý porcelánový kelímek. Do kelímku byl s přesností na 0,0001 g navážen 1 g vzorku. Vzorek v kelímku byl opatrně spalován v digestoři nad kahanem po dobu 45 min, aby došlo k zuhelnatění. Následně byl kelímek uložen do muflové pece, která byla předem vyhřátá na 650 °C, po dobu 1 hodiny. Po uplynutí času byl kelímek ponechán při pokojové teplotě, aby došlo k jeho ochlazení. Poté byl vložen do exsikatoru, kde vychladl. A vzorek byl následně zvážen na analytických vahách s přesností 0,0001 g.

Obsah popelovin byl stanoven podle vztahu:

(3)

$$P = \frac{m_p}{n} \cdot 100$$

m_p ... hmotnost popela vzorku (g)

n ... hmotnost navážky vzorku (g)

P ... obsah popelovin ve vzorku (%).

6.4 Zkouška rozpustnosti

Z připravených filmů byly vystřižnuty čtyři vzorky o velikosti cca 2 x 2 cm. První dva vzorky byly vloženy do kádinky s 30 ml vody, která byla vytemperována na teplotu 25 °C a vloženy do temperanční lázně, která udržovala konstantní teplotu. Pomocí stopek byl měřen čas rozpuštění. Stejný postup probíhal u vzorku 3 a 4 pouze s teplotou 40 °C. Roztok byl přefiltrován přes filtrační papír K1 a vysušeny v sušárně při teplotě 103±2 °C. Z váhy zbytků na filtru byl vypočítán obsah nerozpuštěného podílu.

6.5 Mikrochemické stanovení dusíku – Mickro-Kjeldahlova metoda

Do mineralizační baňky (MB) byl navážen vzorek na analytických vahách o hmotnosti 0,2 g s přesností na 0,0001 g. Do MB bylo ke vzorku přidáno 5,6 ml kyseliny sírové 96%, 20 ml 0,02N HCl a tableta katalyzátoru. MB byla vložena do mineralizačního přístro-

je, kde byl obsah mineralizován při 480 ± 2 °C po dobu 1 až 2 hodin do úplného vyčeření. Po ukončení mineralizace byla MB ponechána při pokojové teplotě. Mineralizát byl zředěn malým množstvím vody, aby došlo k rozpuštění pevných částí. Přelit do 50 ml odměrné baňky a doplněn po rysku vodou.

Do nálevky Parnas-Wagnerova přístroje bylo odpipetováno 25 ml vzorku z odměrné baňky a 20 ml roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}$. Do předlohy Parnas-Wagnerova přístroje bylo odměřeno 15 ml kyseliny borité 2%. Destilace probíhala 20 minut od počátku varu. Amoniak byl s vodní párou vydestilován do předlohy. Po ukončení destilace bylo přidáno do předlohy pár kapek Tashirova činidla, aby došlo ke zbarvení. Vzorek byl titrován 0,02 N HCl do slabého růžového zbarvení. Stanovení dusíku probíhalo vždy 2x.

Vzorec pro výpočet dusíku:

(4)

$$N = \frac{V \cdot c \cdot 14,007 \cdot 100 \cdot 2}{n \cdot 10^{-3}} \quad (\%)$$

n ... hmotnost navážky vzorku (g)

V ... objem spotřeby při titraci (ml)

N ... obsah dusíku ve vzorku (g)

c ... molární koncentrace HCl ($c = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$)

N ... obsah dusíku ve vzorku (g)

6.6 Stanovení propustnosti vodní páry

Stanovení propustnosti vodní páry bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN 15303 – Ochrana kulturního dědictví – Metody zkoušení – Stanovení propustnosti vodní páry (δ_p).

Z připravených filmů s 1 %, 5 % a 10 % přídavku glutaraldehydu a dialdehydu škrobu, byly vytlačeny a vystříženy 2 vzorky o průměru 5 cm, které byly zváženy na analytické

kých vahách s přesností na 4 desetinná místa. Na analytických vahách bylo také s přesností na 0,0001 g zváženo celé zkušební zařízení, kterým byl pohárek typu 2, viz. Obrázek 27. K pokusu bylo třeba připravit nasycený roztok KNO_3 , který byl odpipetován do pohárku. Množství bylo závislé na velikosti pohárku, vrstva KNO_3 musela být minimálně 15 mm, aby vzdušný prostor mezi hladinou nasyceného roztoku a plochou vzorku byl nejméně 15 mm. Vzorky v pohárcích byly uloženy mezi pryžové těsnění a umístěny do zkušební komory s kontrolovaným prostředím při teplotě 23 ± 1 °C a relativní vlhkosti 50 ± 3 %. Podmínky byly během zkoušky průběžně monitorovány. Pohárky byly váženy v časových intervalech a hmotnosti zaznamenávány. Zkouška probíhala do konstantní hmotnosti nebo do rozpadu vzorku.

Vztahy pro výpočet:

(5)

$$W_p = \frac{G}{A \cdot \Delta p_v}$$

W_p ... průnik vodní páry s ohledem na parciální tlak páry ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)

A ... zkušební plocha vzorku (m^2)

G ... tok vodní páry z grafu lineární regrese (kg/s)

Δp_v ... rozdíl tlaků vodní páry na opačných stranách vzorku (Pa).

(6)

$$\delta_p = W_p \cdot D$$

D ... průměrná tloušťka vzorku (m)

δ_p ... propustnost pro vodní páry s ohledem na parciální tlak ($\text{kg/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$).

7 NESÍŤOVANÝ FILM

7.1 Příprava nesíťovaného filmu

Byl připraven film bez přídavku síťovadla, který byl následně používán pro srovnání. Film obsahoval 40 % přídavku změkčovadla glycerolu (vztaženo na navážku sušiny hydrolyzátu) pro zlepšení manipulace a přípravy vzorků.

V kádince byl připraven 15% roztok KH, směs byla umístěna na magnetické míchadlo a míchána do úplného rozpuštění. Dále byl navážen glycerol (s přesností na 0,01 g) a umístěn na magnetické míchadlo. Za stálého míchání glycerolu byla přilévána rozmíchaná směs KH s vodou. Směs byla míchána cca 20 minut, aby došlo ke spojení směsí. Pro docílení rovnoměrné tloušťky filmu byly plechy zkontrolovány a vyváženy vodní vahou. Rovnost plechu byla důležitá, aby nedošlo k vylití ze silikonových forem. Rozmíchaná směs byla nalitá na dvě silikonové formy, které byly vloženy do sušárny. Tam probíhalo sušení při teplotě 60 ± 2 °C po dobu 48 hodin. Vysušené filmy byly vloženy do exsikátoru.



Obrázek 14: Vzorek z filmu bez přidaného síťovadla.

Tyto připravené filmy byly matné a světle hnědé barvy. Na omak byl velice lepkavý. S filmy bylo dále pracováno s velkou mírou opatrnosti, díky jeho křehkosti.

7.2 Analytické stanovení

Tabulka 3: Analytické stanovení nesít'ovaného filmu.

Stanovení	Obsah sušiny [%]	Obsah dusíku [%]	pH _{vz}	Nárůst pH [-]
Film nesít'ovaný	95,31	7,80	6,12	0,695

V tabulce 3 jsou popsány hodnoty analytických stanovení, které budou dále porovnávány s filmy s přidavkem síť'ovadla dialdehydu škrobu a glutaraldehydu.

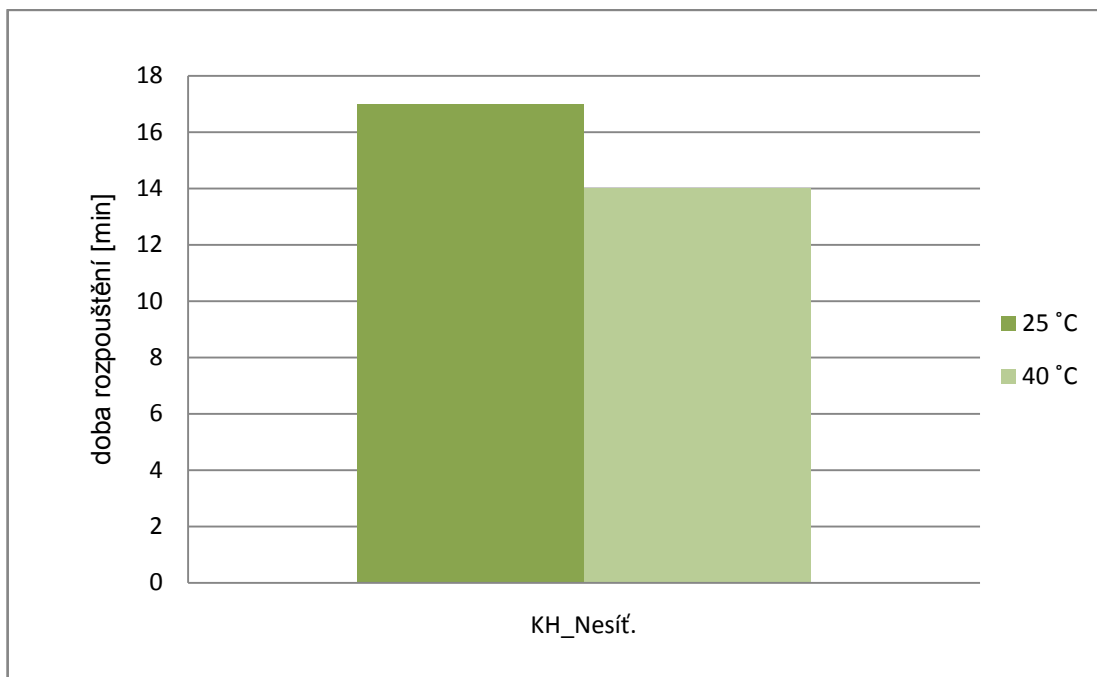
7.3 Zkouška rozpustnosti

Z připravených filmů byly vystříhány čtyři vzorky o velikosti cca 2 x 2 cm. Dále bylo postupováno podle kapitoly 6.4.

Tabulka 4: Výsledky zkoušky rozpustnosti pro nesít'ovaný film.

Parametry vzorků [°C]	Hmotnost [g]	Rozměry [mm]	Výška [mm]	Čas rozpustnosti [min]	Nerozpuštěný podíl [%]
Vzorek_1_25	0,2374	21 x 19	0,67	17	0
Vzorek_2_25	0,2472	19,5 x 19	0,73	17	
Vzorek_3_40	0,3264	19,5 x 19	0,80	14	0
Vzorek_4_40	0,3088	19,5 x 21	0,76	14	

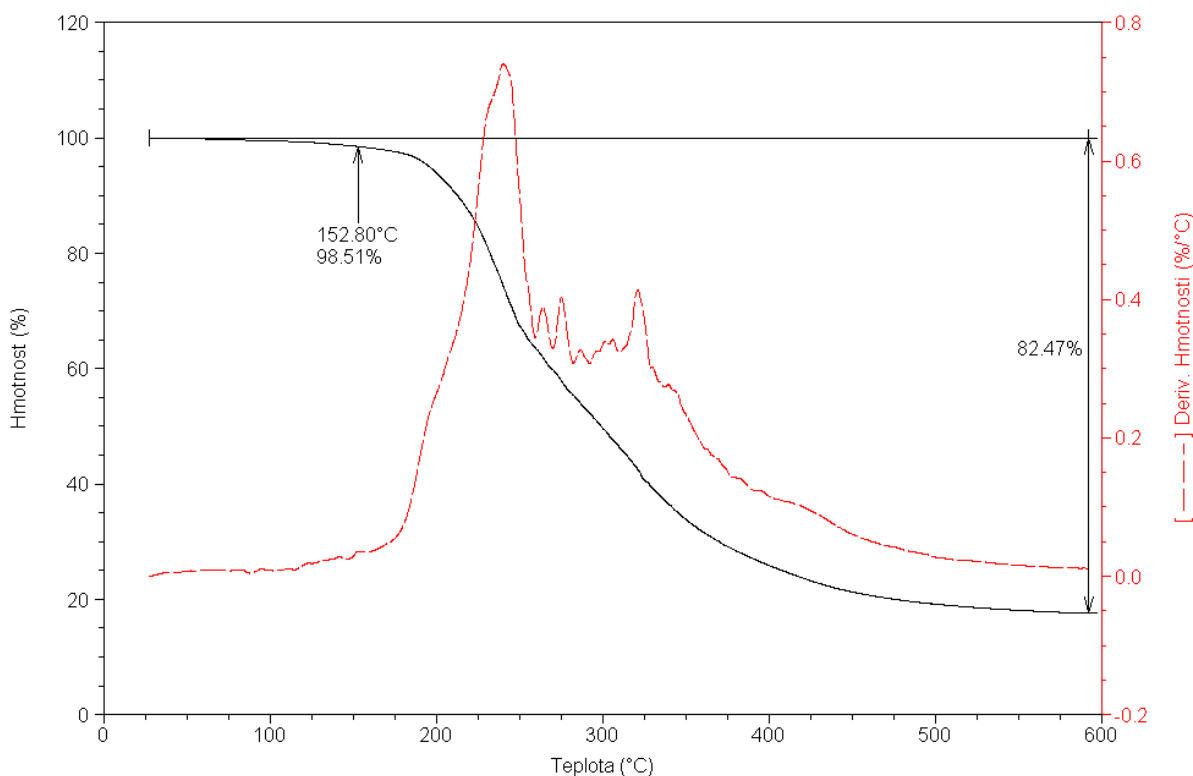
Z obrázku 15 i tabulky 4 je patrné, že teplota má velký význam na rozpustnosti filmů. Filmy, které byly rozpouštěny při teplotě 25 °C, byly rozpuštěny za 17 min na rozdíl od filmů, které se rozpadly za 14 min při 40 °C. U těchto zkoumaných vzorků nebyl žádný nerozpuštěný podíl, filmy byly zcela rozpuštěny.



Obrázek 15: Závislost doby rozpouštění na čase a teplotě nesíťovaného filmu.

7.4 Termogravimetrická analýza (TGA)

Stanovení tepelné odolnosti bylo provedeno na přístroji TA Instruments TGA Q500 při rychlosti ohřevu 20 °C/min v teplotním rozsahu 20–600 °C v inertní atmosféře dusíku s průtokem 40 ml/min.



Obrázek 16: TGA nesíťovaného filmu.

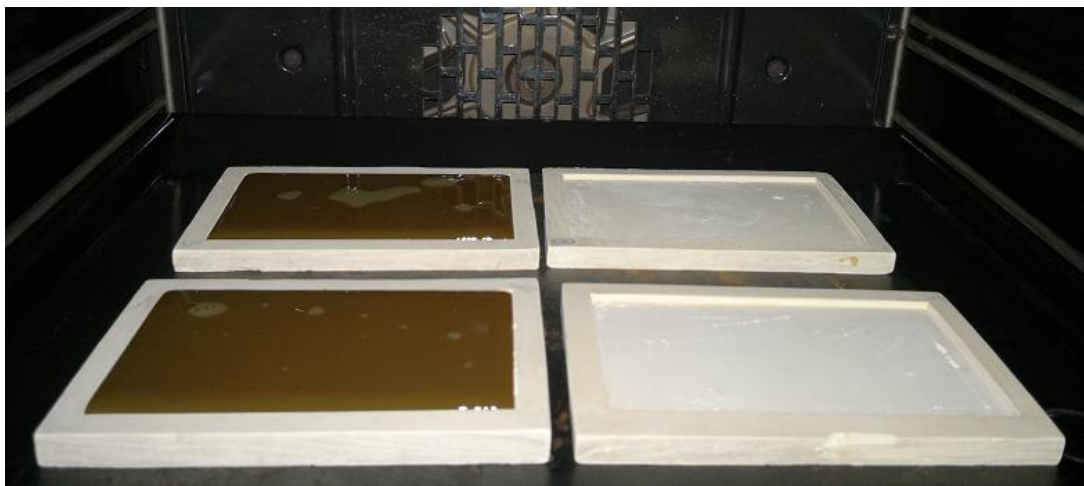
Při 152,80 °C začíná prudce klesat hmotnost, což zřejmě značí odpařování glycerolu. V průběhu poklesu hmotnosti nastává degradace KH, kterou provází další pokles hmotnosti, to je vidět na křivce derivace množstvím menších peaků. Při 600 °C byl pokles hmotnosti 82,47 %, zbylých 17,53 % tvoří nespálené látky, jako jsou popeloviny. Lze předpokládat, že při delším žihání při 600 °C by docházelo k dalšímu poklesu obsahu popelovin.

8 FILM SÍŤOVANÝ DIALDEHYDEM ŠKROBU (DAS)

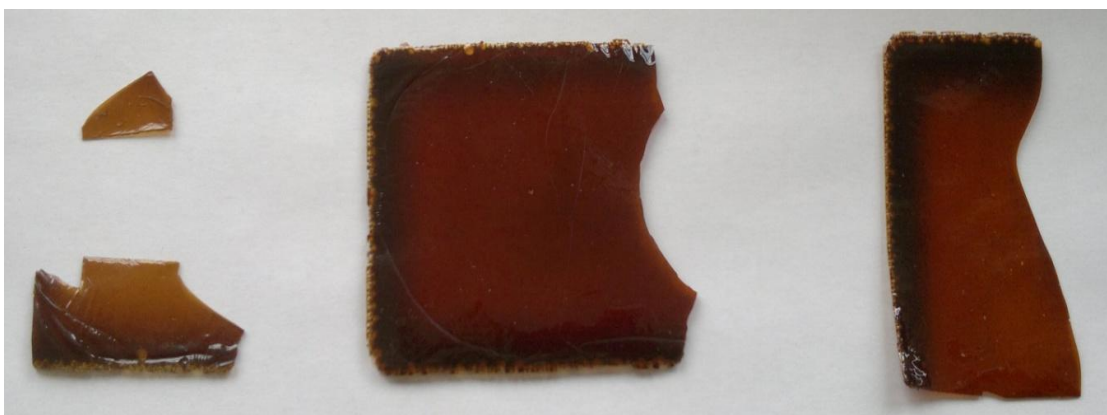
8.1 Příprava filmů

Byly připraveny 3 filmy s 1 %, 5 % a 10 % síťovadla dialdehydu škrobu. Všechny filmy měly stejné množství glycerolu, jako film nesíťovaný a to 40 %.

V kádince byl připraven roztok s malým množstvím vody s 1 %, 5 % a 10 % přídavku DAS (na navážku sušiny hydrolyzátu). Muselo být upraveno pH přidáním pár kapek NaOH, aby došlo k rozpuštění DAS ve vodě. Následný proces přípravy filmů probíhal stejným způsobem jako v kapitole 7.1.



Obrázek 17: Sušení keratinových filmů v sušárně při 60 °C.



Obrázek 18: Vzorky z připravených filmů s přídavkem 1 %, 5 % a 10 % DAS.

Připravené filmy s 1 %, 5 % a 10 % DAS oproti nesíťovanému filmu byly lesklejší. S rostoucím přídavkem síťovadla byly barva tmavší a také byly filmy více pružné.

8.2 Analytické zkoušky

Tabulka 5: Analytické stanovení síťovaného filmu s přídavkem dialdehydu škrobu.

Stanovení	Obsah sušiny [%]	Obsah dusíku [%]	pH _{vz}	Nárůst pH [-]
KH + DAS 1 %	97,10	7,91	6,08	0,545
KH + DAS 5 %	94,77	8,09	6,44	0,705
KH + DAS 10 %	93,83	7,58	5,99	0,785

V tabulce 5 jsou uvedeny výsledky analytických stanovení pro filmy síťované s 1 %, 5 % a 10 % dialdehydu škrobu. Je patrné, že obsah sušiny klesá se zvyšujícím se procentem přídavku síťovadla DAS. Obsah dusíku se měnil pouze nepárně. Nárůst pH vodního výluhu měl vzestupnou tendenci s rostoucím přídavkem DAS.

8.3 Zkouška rozpustnosti

Z připravených filmů 1 %, 5 % a 10 % dialdehydu škrobu byly vystříhnuty čtyři vzorky o velikosti cca 2 x 2 cm. Rozpuštění probíhalo podle postupu v kapitole 6.4.



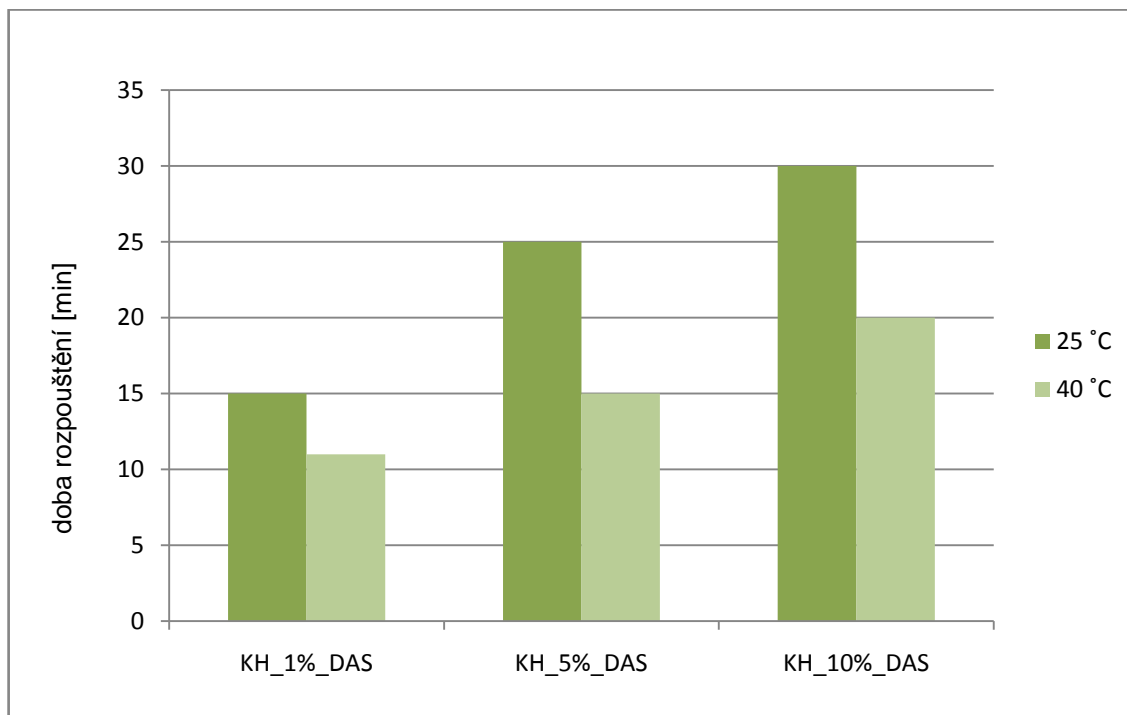
Obrázek 19: Zkouška rozpustnosti při teplotě 25 °C vzorků s 5 % DAS a 10 % DAS.

Tabulka 6: Výsledky zkoušky rozpustnosti filmů s přidavkem 1 %, 5 % a 10 % DAS.

Parametry vzorků [°C]	Hmotnost [g]	Rozměry [mm]	Výška [mm]	Čas rozpustnosti [min]	Nerozpuštěný podíl [%]
KH_1% DAS_25	0,3166	21,5 x 22	0,46	15	0
KH_1% DAS_25	0,2840	20 x 22	0,49	15	
KH_1% DAS_40	0,2497	20 x 20,5	0,45	11	0
KH_1% DAS_40	0,2920	21 x 21	0,48	11	
KH_5% DAS_25	0,3003	21 x 19	0,64	25	6,09
KH_5% DAS_25	0,4111	22 x 20	0,81	25	
KH_5% DAS_40	0,4404	20 x 19	0,72	15	5,31
KH_5% DAS_40	0,3703	20,5 x 20	0,63	15	
KH_10% DAS_25	0,2497	20 x 21	0,45	30	7,97
KH_10% DAS_25	0,2562	20 x 19	0,49	30	
KH_10% DAS_40	0,3352	20 x 20	0,63	20	6,75
KH_10% DAS_40	0,3020	20 x 21	0,52	20	

V tabulce 6 jsou uvedeny časy a nerozpuštěné podíly připravených filmů s přidavkem DAS. Vzorky z filmu s 1 % DAS byly rozpuštěny za dobu 15 minut při 25 °C a při 40 °C za 11 minut. Zde nebyl žádný nerozpuštěný podíl. Vzorky z filmu s 5 % DAS byly rozpouštěny za 25 minut při 25 °C a při 40 °C po době 15 minut. V průběhu zkoušky rozpustnosti bylo pozorováno, že u vzorků s 5 % a 10 % DAS zůstávají segmenty filmů, které se nerozpouštěly. Z tohoto důvodu bylo po 25 minutách ukončeno rozpouštění při 25 °C a po 15 minutách ukončeno rozpouštění při 40 °C pro vzorky s 5 % DAS. U těchto vzorků byl nerozložený podíl 6,09 % a 5,31 %. Posledními zkoumanými vzorky z filmu s 10 % DAS u nich bylo ze stejného důvodu ukončeno rozpouštění po 30 minutách při 25 °C a 20 minutách při 40 °C. Tyto vzorky vykazovaly vyšší nerozpuštěný podíl a to 7,97 % a 6,75 %.

Je patrné, že hmotnost rozpuštěných vzorků je závislá na teplotě rozpouštění, tedy při vyšší teplotě zůstává méně nerozpuštěného podílu.

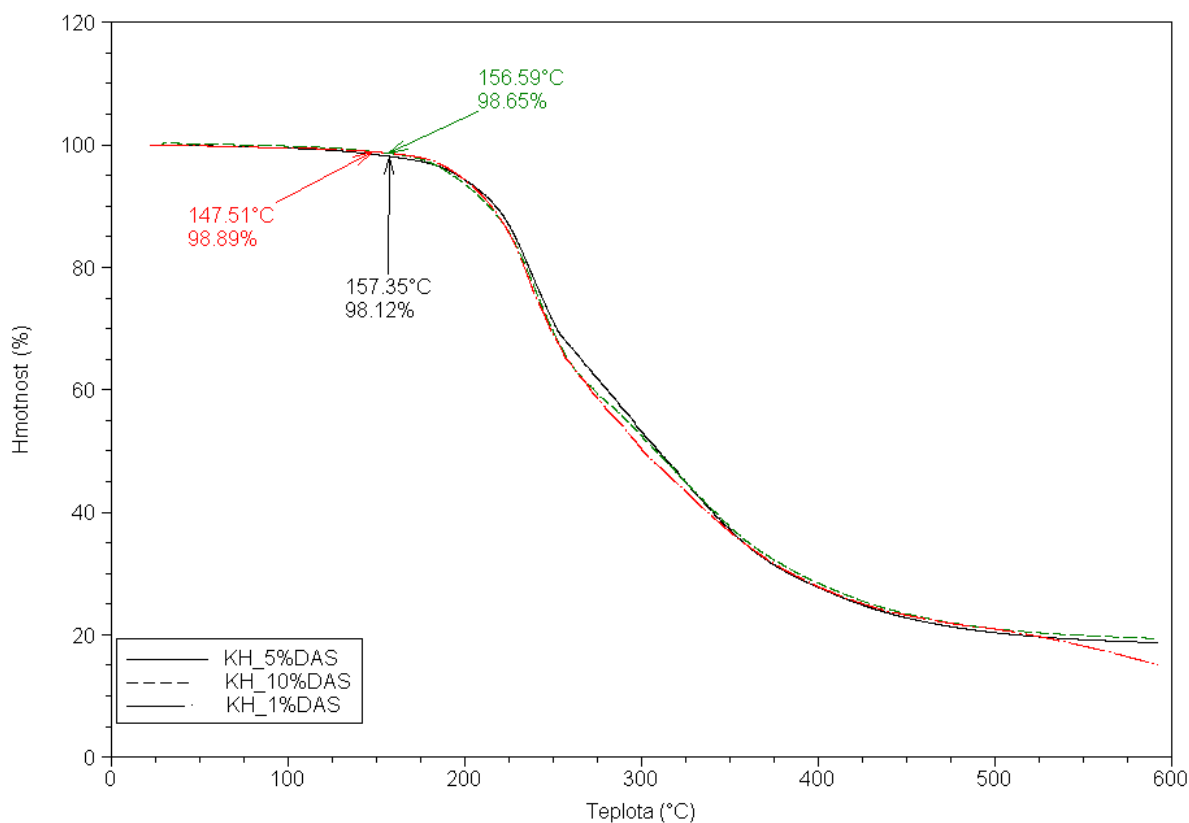


Obrázek 20: Závislost doby rozpouštění na čase a teplotě síťovaného filmu přídatkem DAS.

U obrázku 20 byly sledovány závislosti teploty a času síťovaných filmů s přídatkem 1 %, 5 % a 10 % dialdehydu škrobu. Z obrázku je patrné, že se vzrůstajícím přídatkem síťovadla dialdehydu škrobu, roste doba rozpouštění. Také je vidět závislost doby rozpouštění na teplotě, kdy všechny filmy byly při teplotě 40 °C rozpouštěny za kratší dobu než při 25 °C. U filmů s 1 % DAS byl rozdíl mezi dobami rozpouštění 4 minuty, u filmů s 5 % a 10 % DAS vzrostl tento rozdíl až na 10 minut.

8.4 Termogravimetrická analýza

Stanovení tepelné odolnosti bylo provedeno na přístroji TA Instruments TGA Q500 při rychlosti ohřevu 20 °C/min v teplotním rozsahu 20–600 °C v inertní atmosféře dusíku s průtokem 40 ml/min.



Obrázek 21: TGA filmů síťovaných s 1 %, 5 % a 10 % dialdehydu škrobu.

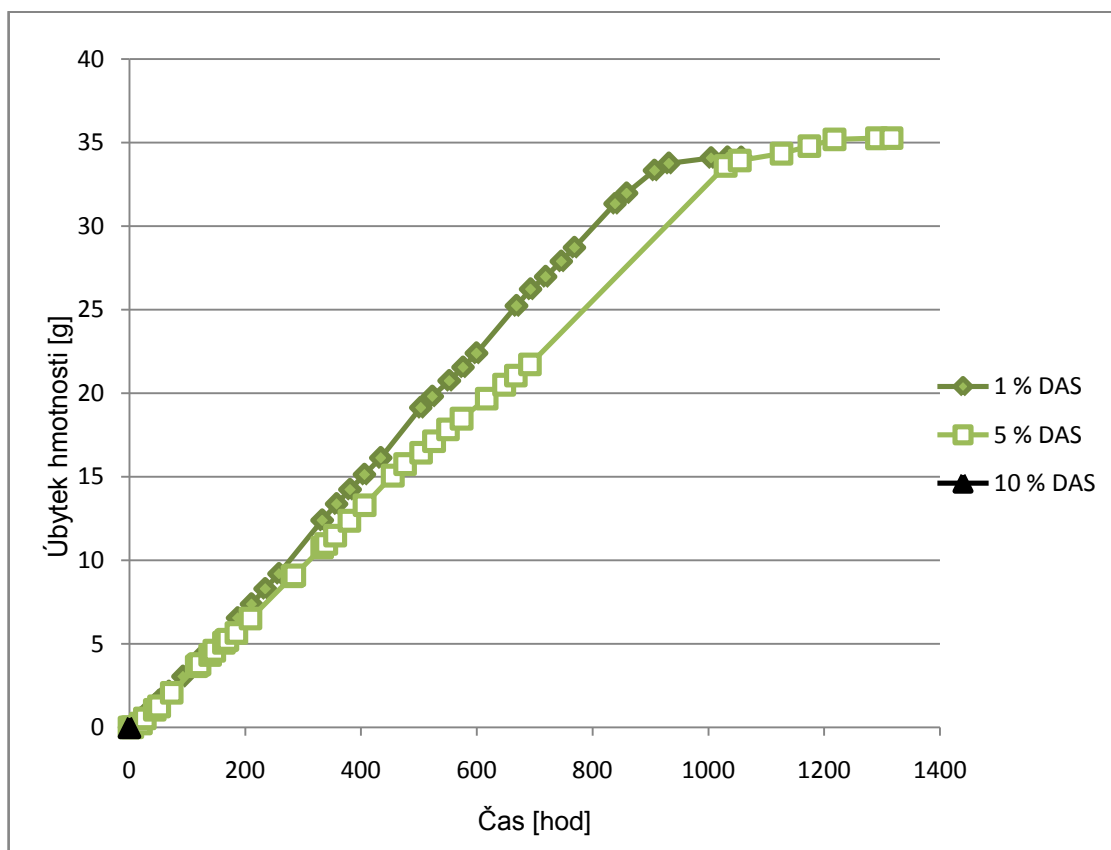
U TGA síťovaných filmů bylo zjištěno, že teplota počátku degradace u filmu s 1 % DAS je 147,51 °C, tato teplota byla nejnižší ze zkoumaných vzorků. Oproti nesíťovanému filmu mají mírně vyšší počáteční teplotu degradace filmy s 5 % a 10 % DAS a to asi o 5 °C. Konečný zůstatek nespálených anorganických látek je přibližně 20 %.

8.5 Zkouška propustnosti vodní páry

Zkouška byla provedena podle postupu v kapitole 6.6.



Obrázek 22: Zkouška propustnosti vodní páry vzorků z filmu s 5 % DAS.



Obrázek 23: Závislosti úbytku hmotnosti v čase vzorků s 1 %, 5 % a 10 % DAS.

Z obrázku 23 je patrné, že vzorek s 1 % DAS má vyšší úbytky hmotnosti než vzorek s 5 % DAS. Zkoumaný vzorek s 10 % DAS nemohl být studován, protože v průběhu 24 hodin došlo k jeho úplnému rozpadu. V průběhu prvních 200 hodin jsou hmotnostní úbytky téměř totožné u obou vzorků, po této době ubývání hmotnosti u vzorku s 5 % DAS začíná zpomalovat. U vzorku s 1 % DAS byla hmotnost ustálena za 1000 hodin na rozdíl od vzorku s 5 % DAS, kde se hmotnost ustálila za dobu 1300 hodin.

Tabulka 7: Vypočtené hodnoty pro zkoušku propustnosti vodní páry pro DAS.

Vzorky	Tloušťka [m]	Tok vodní páry [kg/s]	Průnik vodní páry [kg/(m ² .s.Pa)]	Propustnost vodní páry [kg/(m.s.Pa)]
+ DAS 1 %	$4,63 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1,06 \cdot 10^{-10}$	$4,85 \cdot 10^{-14}$
+ DAS 5 %	$7,10 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$9,51 \cdot 10^{-11}$	$6,75 \cdot 10^{-14}$

Z lineárních částí křivek byly vytvořeny lineární regrese, z nichž byl určen tok vodní páry vzorkem. Tyto hodnoty byly použity pro výpočet průniku vodní páry a dále pro výpočet propustnosti vodní páry.

Bylo vypočteno, že vzorek s 1 % DAS má propustnost pro vodní páry $\delta_p = 4,85 \cdot 10^{-14}$ kg/m.s.Pa a vzorek s 5 % DAS $\delta_p = 6,75 \cdot 10^{-14}$ kg/m.s.Pa. Vzorek s 1 % DAS má nižší propustnost vodní páry než vzorek s 5 % DAS, i když vzorek s 1 % vykazoval vyšší hmotnostní úbytky během zkoušky. Nižší propustnost vodní páry s 1 % DAS je způsobená nižší tloušťkou vzorku filmu.

9 FILM SÍŤOVANÝ GLUTARALDEHYDEM (GDS)

9.1 Příprava filmů

Byly odlity 3 filmy s 1 %, 5 % a 10 % síťovadla glutaraldehydu. Filmy obsahovaly stejné množství glycerolu, jako film nesíťovaný a to 40 %.

Filmy byly připraveny podle postupu v kapitole 7.1, k roztokům bylo přidáváno 1 %, 5 % a 10 % GDS (na navážku sušiny hydrolyzátu).



Obrázek 24: Vzorky z připravených filmů s 1 %, 5 % a 10 % glutaraldehydu.

9.2 Analytické zkoušky

Tabulka 8: Analytické stanovení síťovaných filmů s přidavkem glutaraldehydu.

Stanovení	Obsah sušiny [%]	Obsah dusíku [%]	pH vz	Nárůst pH [-]
KH + GDS 1 %	97,45	8,63	5,81	0,280
KH + GDS 5 %	95,19	8,06	6,15	0,820
KH + GDS 10 %	95,49	7,77	6,32	0,985

V tabulce 8 jsou uvedeny analytické stanovení filmů s přidavkem 1 %, 5 % a 10 % glutaraldehydu. Obsah sušiny je vyšší pouze u filmu s 1 % GDS. Obsah dusíku je také téměř totožný u všech filmů. Posledním sledovaným analytickým stanovením je nárůst pH vodního výluhu, které se zvyšujícím se procentem síťovadla roste.

9.3 Zkouška rozpustnosti

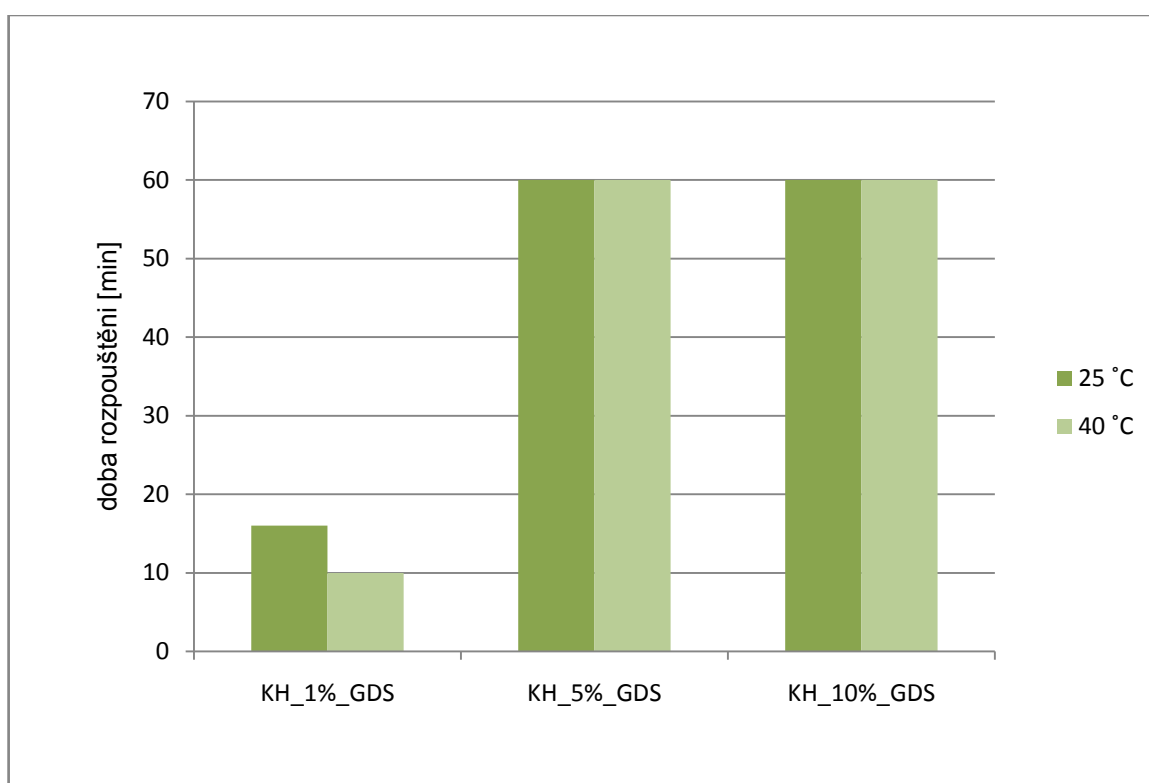
Z připravených filmů 1 %, 5 % a 10 % glutaraldehydu byly vystříhány čtyři vzorky o velikosti cca 2 x 2 cm. Rozpouštění bylo provedeno podle postupu v kapitole 6.4.

Tabulka 9: Výsledky zkoušky rozpustnosti filmů s přidavkem 1 %, 5 % a 10 % GDS.

Parametry vzorků [°C]	Hmotnost [g]	Rozměry [mm]	Výška [mm]	Čas rozpustnosti [min]	Nerozpuštěný podíl [%]
KH_1% GDS_25	0,1963	20 x 20	0,35	16	0
KH_1% GDS_25	0,2221	20 x 19	0,48	16	
KH_1% GDS_40	0,1527	20 x 20	0,30	10	0
KH_1% GDS_40	0,1735	20 x 19,5	0,37	10	
KH_5% GDS_25	0,4595	21 x 20	0,69	60	39,16
KH_5% GDS_25	0,2827	19 x 19	0,55	60	
KH_5% GDS_40	0,4759	19,5 x 19	0,65	60	38,81
KH_5% GDS_40	0,3401	19 x 19	0,54	60	
KH_10% GDS_25	0,5276	20 x 20	0,85	60	47,69
KH_10% GDS_25	0,4627	20 x 19	0,88	60	
KH_10% GDS_40	0,3719	20 x 20	0,69	60	43,91
KH_10% GDS_40	0,3962	20 x 20	0,72	60	

V tabulce 9 jsou uvedeny rozměry, výška, čas rozpuštění, hmotnost vzorků a nerozpuštěný podíl. Při použití síťovadla GDS se výrazně zvýšilo procento nerozpuštěných částí, ale nadále platí, že vyšší teplota má méně nerozpuštěných částí filmů.

Vzorky z filmu s 1 % GDS byly rozpuštěny za dobu 16 minut při 25 °C a při 40 °C za 10 minut. Zde nebyl žádný nerozpuštěný podíl. U vzorků s 5 % a 10 % GDS rozpouštění probíhalo po dobu 60 minut, kdy byl pokus ukončen, protože vzorky dále nejevily tendenci k rozpouštění. Při 25 °C i 40 °C byl nerozpuštěný podíl cca 39 % pro vzorek s 5 % GDS. Pro vzorek s 10 % GDS byl nerozpuštěný podíl při 25 °C 47,69 % a při 40 °C byla nerozpuštěná část 43,91 %.

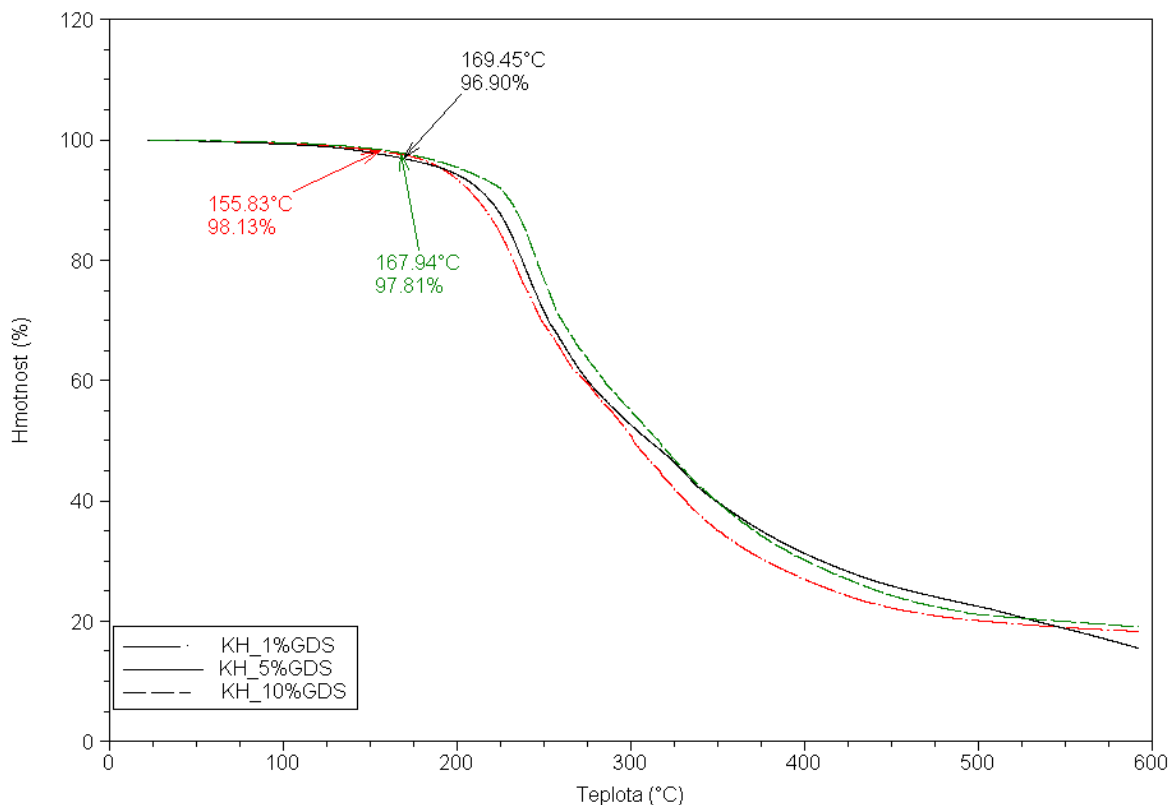


Obrázek 25: Závislost doby rozpouštění na čase a teplotě síťovaného filmu přidavkem GDS.

U filmů síťovaných glutaraldehydem se zvýšila doba rozpustnosti v závislosti na čase, to je patrné z obrázku 25. Filmy s 5 % a 10 % GDS mají výrazně vyšší dobu rozpustnosti, na rozdíl od filmu s 1 % GDS.

9.4 Termogravimetrická analýza

Stanovení tepelné odolnosti bylo provedeno na přístroji TA Instruments TGA Q500 při rychlosti ohřevu 20 °C/min v teplotním rozsahu 20–600 °C v inertní atmosféře dusíku s průtokem 40 ml/min.

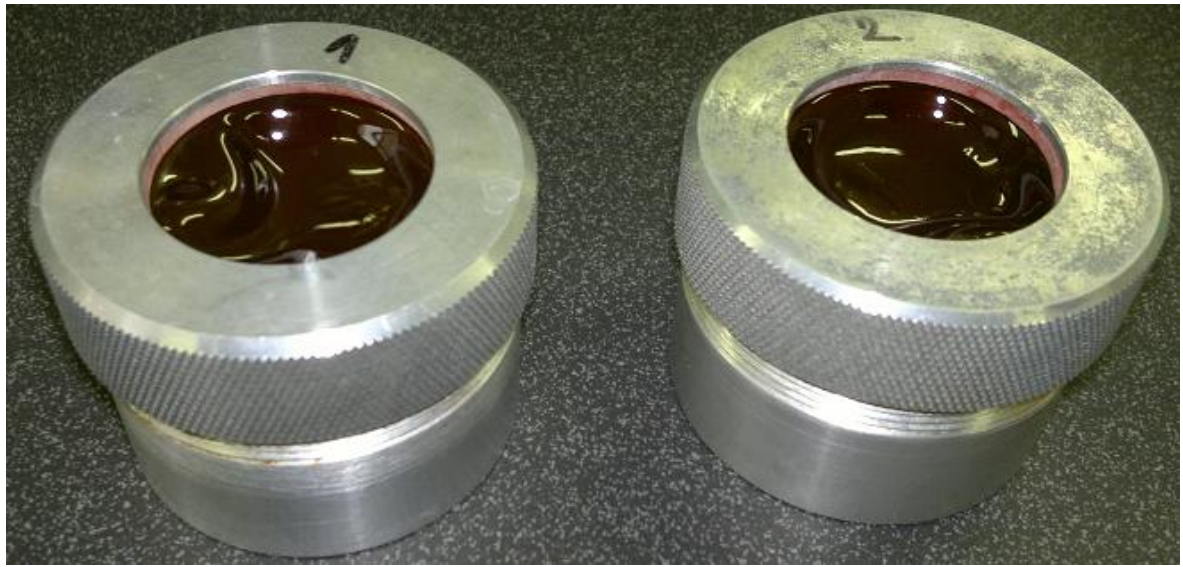


Obrázek 26: TGA filmů síťovaných přísádkem 1 %, 5 % a 10 % glutaraldehydu.

U TGA bylo zjištěno, že teplota počátku degradace u vzorku z filmu s 1 % GDS je 155,83 °C, tato teplota byla nejnižší ze zkoumaných vzorků síťovaných GDS. Vzorek z filmu s 5 % GDS má nejvyšší tepelnou odolnost, kdy jeho počátek degradace začíná při 169,45 °C. Vzorek s 10 % GDS má teplotu počátku degradace o 2 °C nižší než vzorek s 5 % GDS. Konečný obsah popelovin se pohybuje opět kolem 20 % hmotnosti.

9.5 Zkouška propustnosti vodní páry

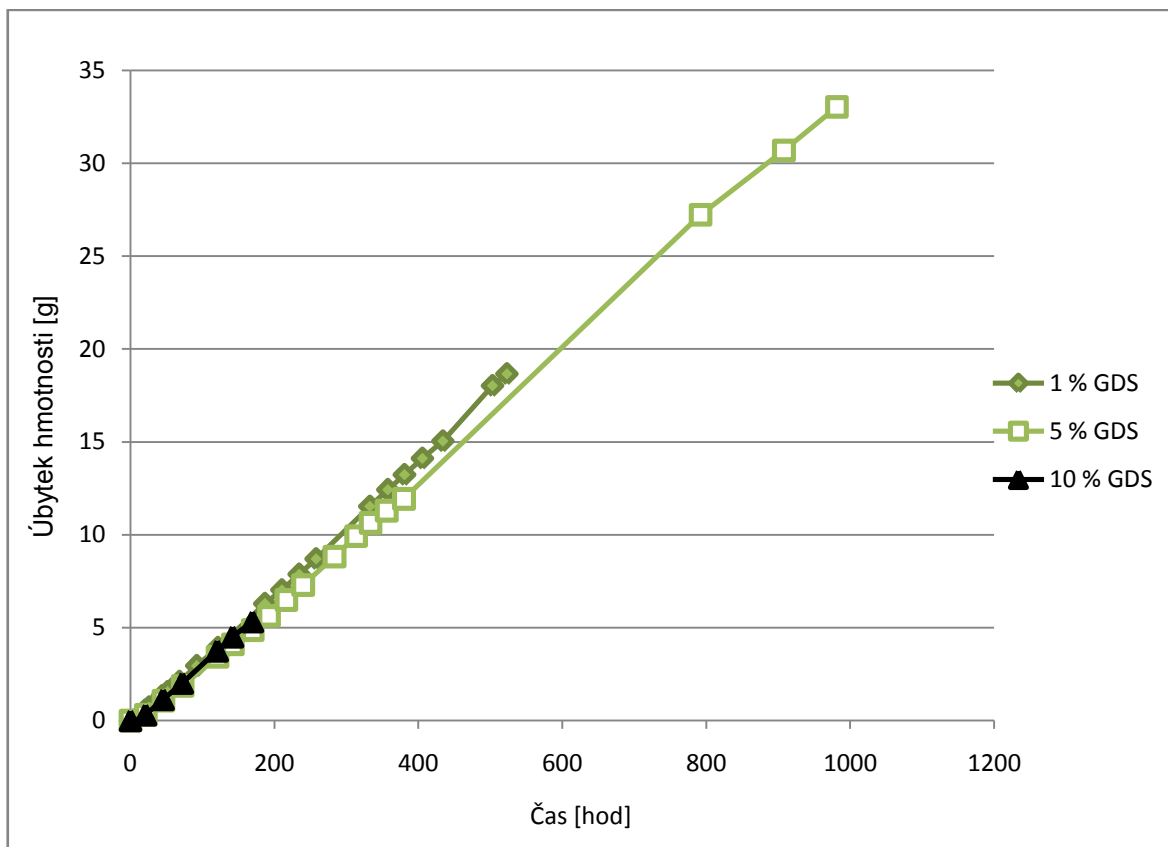
Zkouška propustnosti vodní páry byla provedena dle normy ČSN EN 15803. Podstatou zkoušky bylo stanovení toku vodní páry vzorkem vystaveným různým parciálním tlakům vodních par. Přesný postup v kapitole 6.6.



Obrázek 27: Kelímky typu 2 při zkoušce propustnosti vodní páry vzorky s 5 % GDS.

Tabulka 10: Vypočtené hodnoty zkoušky propustnosti vodní páry pro GDS.

Vzorky	Tloušťka [m]	Tok vodní páry [kg/s]	Průnik vodní páry [kg/(m ² .s.Pa)]	Propustnost vodní páry [kg/(m.s.Pa)]
+ GDS 1 %	$4,57 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1,06 \cdot 10^{-10}$	$4,83 \cdot 10^{-14}$
+ GDS 5 %	$6,47 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$9,51 \cdot 10^{-11}$	$6,75 \cdot 10^{-14}$
+ GDS 10 %	$0,08 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$9,51 \cdot 10^{-11}$	$7,61 \cdot 10^{-14}$



Obrázek 28: Závislost úbytku hmotnosti v čase vzorků s 1 %, 5 % a 10 % GDS.

Na obrázku 28 je vidět, že všechny vzorky měly stejný průběh úbytku hmotnosti do 180 hodin. Po tomto čase se rozpadl vzorek s 10 % GDS. Vzorek s 5 % GDS měl od stejné doby nižší úbytek hmotnosti než vzorek s 1 % GDS, který se rozpadl po 523 hodinách. Vzorky s 5 % GDS se rozpadly za 980 hodin.

Z lineárních částí křivek byly opět vytvořeny lineární regrese, z nichž byl určen tok vodní páry vzorkem. Tyto hodnoty byly použity pro výpočet průniku vodní páry a dále pro výpočet propustnosti vodní páry.

Z výpočtů v tabulce 10 vyplývá, že vzorek s 1 % GDS má nejnižší propustnost vodní páry $\delta p = 4,83 \cdot 10^{-14} \text{ kg/m.s.Pa}$. vzorek s 5 % má $\delta p = 6,15 \cdot 10^{-14} \text{ kg/m.s.Pa}$ a nejvyšší propustnost pro vodní páry má vzorek s 10 % GDS $\delta p = 7,61 \cdot 10^{-14} \text{ kg/m.s.Pa}$.

10 POROVNÁNÍ FILMŮ

Pro srovnání byly zvoleny filmy s 5 % DAS, 5 % GDS a nesít'ovaný film. Analytické složení bylo navíc porovnáváno s odpadní vlnou, keratinovým hydrolyzátem a KH po dialýze.

10.1 Analytické stanovení

Tabulka 11: Analytické stanovení.

Stanovení	Obsah sušiny [%]	Obsah dusíku [%]	Obsah popela [%]
Odpadní vlna	91,51	12,56	1,29
KH	91,97	11,11	17,66
KH po dialýze	91,61	13,95	4,71
Nesít'ovaný	95,31	7,80	17,53*
Sít'ovaný s 5 % DAS	94,77	8,09	18,68*
Sít'ovaný s 5 % GDS	95,19	8,06	15,49*

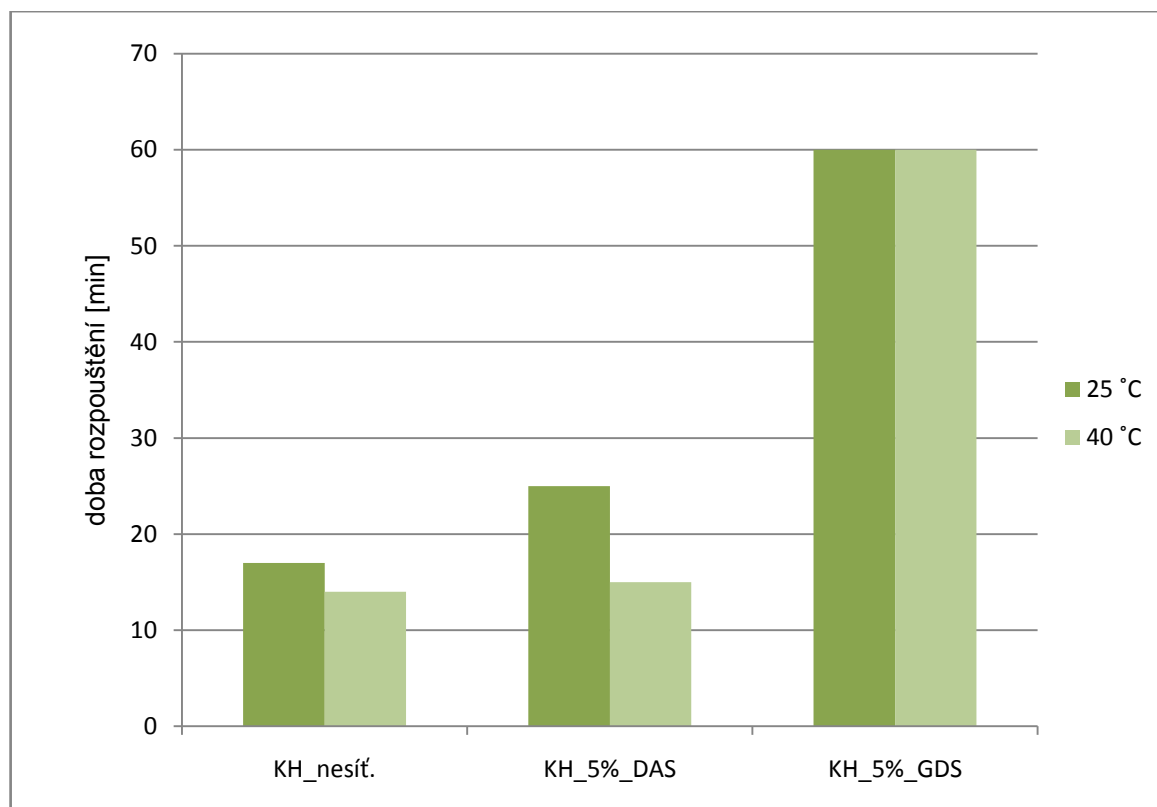
* Odečteno z křivek TGA.

U připraveného keratinového hydrolyzátu bylo zjištěno 11,11 % dusíku, což je mírný pokles oproti surové vlně 12,56 %. Dále bylo u toho to hydrolyzátu zjištěno 17,66 % popelovin, tento nárůst byl způsoben použitím KOH při hydrolyze. Z toho důvodu byla provedena dialýza, což vedlo k poklesu popelovin až na 4,71 %. U KH po dialýze došlo k mírnému nárůstu dusíku oproti surové vlně i KH před dialýzou. To je zřejmě způsobeno vyčištěním hydrolyzátu, čímž bílkoviny zaujímají vyšší podíl na hmotnosti. Z analytického stanovení vyplývá, že obsah sušiny se mění jen nepatrně.

Z tabulky 11 můžeme také konstatovat, že obsah dusíku u zkoumaných filmů byl kolem 8 %, což je oproti KH po dialýze pokles asi o 6 %. To je způsobeno přidáním sít'ovadel DAS, GDS a dalších chemikálií. Naopak obsah popelovin je u připravených filmů

vyšší než u vyčištěného hydrolyzátu. Tyto hodnoty jsou srovnatelné s obsahem popelovin u nepřечиštěného keratinového hydrolyzátu.

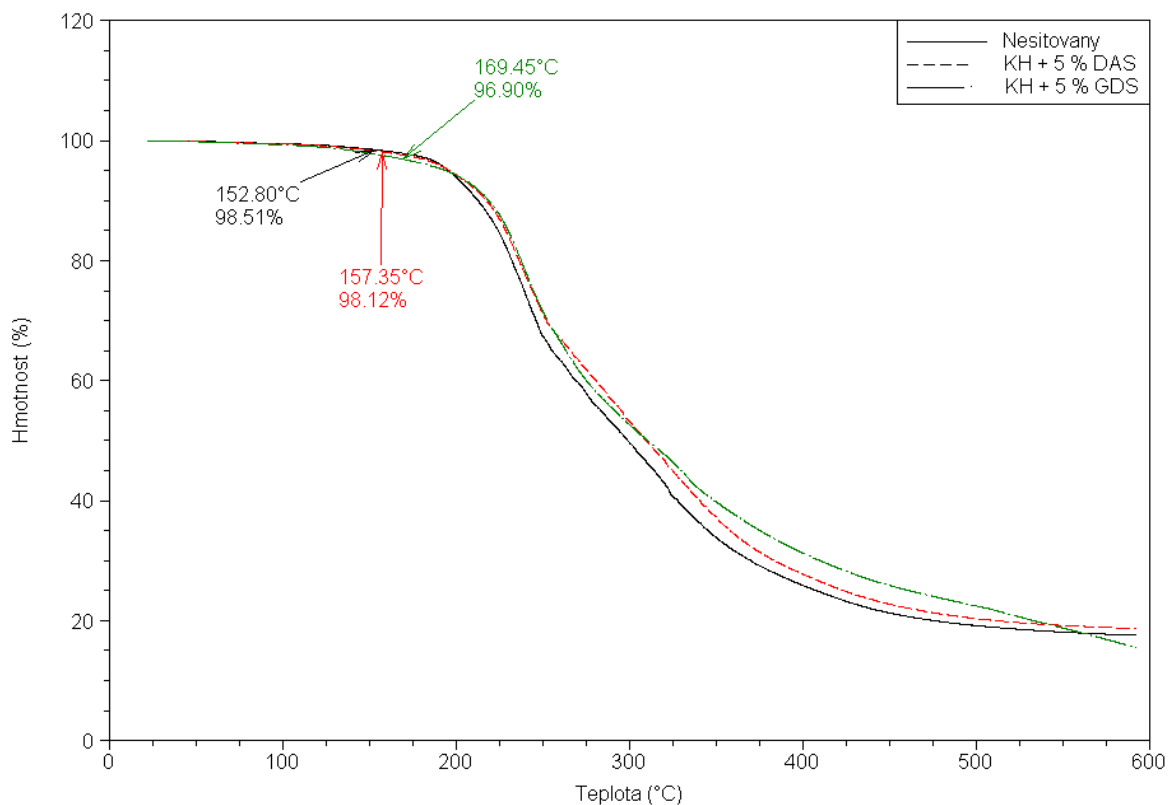
10.2 Zkouška rozpustnosti



Obrázek 29: Zkouška rozpustnosti vybraných filmů.

Z obrázku můžeme vyvodit, že nesítované filmy se rozpouštějí nejrychleji, s přísadkou 5 % DAS byla doba rozpustnosti vyšší o 10 minut při rozpouštění v 25 °C, při 40 °C byla rozpustnost téměř stejná u obou filmů. U vzorků z filmů nesítovaných a síťovaných dialdehydem škrobu byla doba rozpuštění výrazně nižší než u vzorků s glutaraldehydem, kde doba rozpouštění přesáhla 60 minut. Vzorky s DAS i GDS se nerozpustily zcela a byl u nich zjištěn nerozložený podíl. V případě DAS byl pouze do 6 % a u GDS byl cca 39 %.

10.3 Termogravimetrická analýza



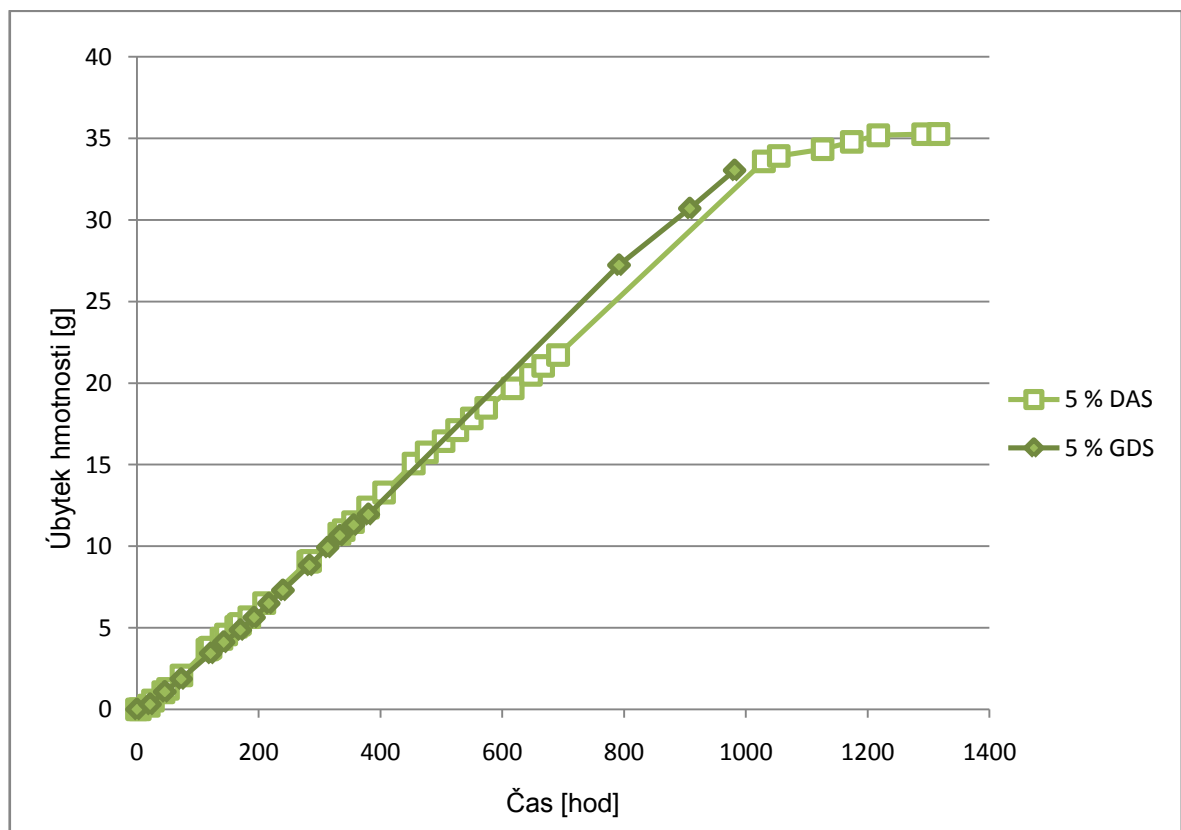
Obrázek 30: TGA z filmu nesítovaného, s 5 % DAS a 5 % GDS.

Přídavek síťovadla má vliv na počáteční teplotu degradace u obou vybraných vzorků. Vzorek s filmu s 5 % GDS má nejvyšší počáteční teplotu degradace 169,45 °C, která se od nesítovaného vzorku liší o 16,65 °C. Vzorek s 5 % DAS měl teplotní odolnost o 5 °C vyšší než u nesítovaného vzorku o 12 °C nižší než vzorek GDS. Průběh křivek je téměř totožný a stejně tak i konečný obsah nespalitelných anorganických látek.

10.4 Zkouška propustnosti vodní páry



Obrázek 31: Zkouška propustnosti vodní páry v sušárně.



Obrázek 32: Závislost úbytku hmotnosti v čase vzorků z filmů s 5 % DAS a 5 % GDS.

Při vyhodnocování porovnání propustnosti vodní páry nemohla být do obrázku zařazena křivka nesítovaného filmu, jelikož došlo v průběhu prvních 2 hodin k úplnému rozpuštění těchto vzorků. Z obrázku 32 je patrné, že úbytek hmotnosti pro oba vybrané filmy je téměř stejný až do 600 hodin trvání experimentu. Po této době mírně klesá rychlost ubývání hmotnosti pro vzorek s 5 % DAS.

Na lineární části křivek byla opět stanovena lineární regrese a z ní dopočítány hodnoty propustnosti vodní páry. Bylo zjištěno, že vzorek s 5% DAS má propustnost $\delta p = 6,75 \cdot 10^{-14}$ kg/m.s.Pa a vzorek s 5 % GDS má propustnost $\delta p = 6,15 \cdot 10^{-14}$ kg/m.s.Pa. Vzorek s 5 % GDS má tedy nižší propustnost vodní páry. Ke stejnému závěru dojdeme i při porovnání filmů s 1 % přídatku síťovadel.

ZÁVĚR

Teoretická část diplomové práce se zabývá složením, morfologickou strukturou a významem vlny, jako vstupního materiálu pro experiment. Dále je popsána příprava a aplikace keratinového hydrolyzátu. Poslední kapitola se zabývá keratinovými filmy, které se připravují různými způsoby jako je lití, termoplastifikace a mikroenkapsulace. Důležitou součástí kapitoly jsou modifikace keratinových filmů.

Experimentální část ve své úvodí části popisuje zpracování a rozklad odpadní ovčí vlny alkalicko-enzymovou hydrolyzou na keratinový hydrolyzát. Tato metoda má své negativní stránky a tou je zvýšení obsahu popelovin. Z tohoto důvodu byla provedena dialýza, která vedla ke snížení nízkomolekulárních frakcí, obsah popelovin v hydrolyzátu po dialýze byl 4,71 %. Tímto byl získán čistý keratinový hydrolyzát, který byl používán pro přípravu keratinových filmů.

První byl připraven keratinový film bez přídavku síťovadla s 40 % glycerolu (vztaženo na navážku sušiny hydrolyzátu), který byl vytvořen pro srovnání. Film byl lepkavý, matný a křehký. U filmu byly provedeny analýzy obsahu dusíku, sušiny a pH vodního výluhu. Zkouška rozpustnosti byla provedena při teplotě 25 °C a 40 °C a bylo zjištěno, že s vyšší teplotou probíhalo rozpouštění za kratší dobu a vzorky filmů byly zcela rozpuštěny do 17 minut. Termogravimertickou analýzou bylo zjištěno, že vzorek má počáteční teplotu degradace při teplotě 152,80 °C. Propustnost vodní páry u nesíťovaného vzorku nemohla být zjištěna, jelikož během 2 hodin došlo k rozpadu vzorku.

Dále byly připraveny filmy s přídavkem 1 %, 5 % a 10 % síťovadel dialdehydu škrobu a glutaraldehydu, vždy s 40 % glycerolu. Oproti nesíťovanému filmu byly tyto filmy méně lepkavé a lesklejší. U těchto připravených filmů byly také provedeny analýzy obsahu dusíku, sušiny a pH vodního výluhu. Filmy s přídavkem glutaraldehydu byly navíc výrazně tmavší. Při zkouškách rozpustnosti byly vzorky s DAS téměř rozpuštěny do 30 minut, zatímco vzorky s GDS po 60 minutách nebyly ještě zcela rozpuštěny (nerozpuštěný podíl byl 39–47 %). Křivky TGA vykazovaly u všech filmů podobný průběh. Nejvyšší teplotu počátku degradace měl vzorek s 5 % GDS a to 169,45 °C což je o 16 °C více než nesíťovaný vzorek. Filmy s GDS měly také nižší propustnost pro vodní páry. Nejnižší propustnost pak měl vzorek s 1 % GDS a to $\delta p = 4,83 \cdot 10^{-14} \text{ kg/m.s.Pa}$.

Celkově lze říci, že filmy s přídavkem glutaraldehydu mají lepší vlastnosti než zbylé připravené filmy a po dalším zkoumání by bylo možné je využít pro přípravu filmů nebo fólií např. pro zemědělství nebo jiné technické odvětví.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SIMPSON, W. S.; CRAWSHAW, G. H. *Wool: Science and technology*, Woodhead Publishing, 2002, ISBN 978-1-85573-574-3, 377 p.
- [2] The British Wool Marketing Board, *Wool statistics*, [online], [cit. 2012-10-15] Dostupný z WWW: <http://www.britishwool.org.uk/news.asp?pageid=74&newsid=720>
- [3] *Vlna*. [online]. [cit. 2013-01-31] Dostupný z WWW: <http://www.babysatky.cz/index.php>
- [4] *Ovčí vlna*. [online]. [cit. 2013-02-01] Dostupný z WWW: <http://www.guffoo.cz/textil-tul/index.php?nid=2634&lid=cs&oid=305069>
- [5] *Vlákna z keratinu: vlna ovčí*. [online]. [cit. 2013-02-01] Dostupný na WWW: <http://www.skolertextilu.cz/vlakna/index.php?page=8>
- [6] ŠŇUPÁLEK, J. *Makromolekulární chemie*, Univerzita Pardubice, 2009, ISBN 978-80-7395-166-5, 167 s.
- [7] BLAŽEJ, A. a kol. *Technologie kůže a kožešin*, SNTL - nakladatelství technické literatury, 1. vydání, Praha 1984, ISBN 04-817-84, 456 s.
- [8] *Keratin Truths*. [online]. [cit. 2013-05-15] Dostupný z WWW: <http://www.ygallerysalon.com/blogs/yblog/keratin-truths>
- [9] *Ovčí vlna Merino*. [online]. [cit. 2013-02-04] Dostupný na WWW: <http://www.merinoshop.cz/cs/ovci-vlna-merino.html>
- [10] *Naučný slovník zemědělský*. 1. vydání, Editor KRÁLÍK, V.; POKORNÁ, T. Praha: Státní zemědělské nakladatelství, 1989, ISBN 07-070-89—04/11, 791 s.
- [11] MLÁDEK, M. a kol. *Zpracování odpadů kožedělného průmyslu*, SNTL – nakladatelství technické literatury, 1. vydání, Praha 1971, ISBN 04-837-71, 324 s.
- [12] CARDAMONE, J.; M., MARTIN, J., J. *Keratin Coatings for Wool: Shrinkproofing and Nanoparticle Delivery*, Macromol. Symp. 2008, Vol. 272, p. 161–166.
- [13] FUČÍK, F. *Ovčí vlna, srsti, chlupy a přediava příbuzná*, Encyklopedie textilních hmot, svazek II., Díl I., Textilní ústav Československý, Brno 1948, 256 s.
- [14] *Ovčí vlna a její hlavní přednosti*. [online]. [cit. 2013-01-31] Dostupný z WWW: http://www.pleteni.eu/ovci_vlna.htm
- [15] HORÁK, F. a kol. *Chováme ovce*, nakladatelství Brázda, 1. vydání, Praha 2012, ISBN 978-80-209-0390-7, 384 s.

- [16] HORÁK, F. a kol. *Ovce a jejich chov*, nakladatelství Brázda, 1. vydání, Praha 2004, ISBN 80-209-0328-3, 304 s.
- [17] DALEV, P. G. *Utilisation of waste feathers from poultry slaughter for production of a protein concentrate*, Bioresource Technology, Vol. 48, 1994, p. 265 – 267
- [18] KREJČÍ, O.; MOKREJŠ, P. *Sledování vlivu technologických podmínek na účinnost rozkladu odpadní ovčí vlny*, Waste forum 2010, číslo 1, s. 35 – 42, Odpadové fórum 2010, 21. – 23. 4. Kouty nad Desnou, Jeseníky
- [19] KREJČÍ, O.; MOKREJŠ, P. *Zpracování keratinových odpadů a možnosti aplikací redukováných forem keratinu – literární studie*, Odpadové fórum 2009, APROCHEM 2009, 22. – 24. 4. 2009 Milovy.
- [20] COWARD-KELLY, G.; CHANG, C.; AGBOGBO, F. K.; HOLTZAPLE, M. T. *Lime treatment of keratinous materials for the generation of highly digestible animal feed: 1. Chicken feathers*, Bioresource Technology, Vol. 97, 2006, p. 1337-43.
- [21] KURBANOGLU, E. B.; ALGUR, O. F.; ZULKADIR, A. *Submerged production of edible mushroom *Agaricus bisporus* mycelium in ram horn hydrolysate*, Industrial Crops and Products, Vol. 19, May 2004, p. 225–230.
- [22] SCHROOYEN, P. *Feather keratins: modification and film formation*, 1999, Thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands.
- [23] CORREA, A. P. F.; DARIOT, D. J.; BRANDELLI, A. *Characterization and applications of keratinase enzyme by *Bacillus thuringiensis* TS2*, International Journal of Future Biotechnology, Vol. 2, 2013, p. 1-8.
- [24] LATEEF, A.; OLOKE, J. K.; GUEGUIM KANA E. B.; SOBOWALA B. O.; AJAO S. O.; BELLO, B. Y. *Keratinolytic activities of a new feather-degrading isolate of *Bacillus cereus* LAU 08 isolated from Nigerian soil*, International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 64, March 2010, p. 162-165.
- [25] CHAO, YP.; XIE, FH.; YANG, J.; LU, JH.; QIAN, SJ. *Screening for a new *Streptomyces* strain capable of efficient keratin degradation*, J Environ Sci (China), Vol. 19 (9), 2007, p. 1125-8.
- [26] KAUL, S.; SUMBALI, G. *Mycopathologia*, 1997, Vol. 139, p. 137–140.
- [27] MOKREJŠ, P.; LANGMAIER, F. *Aplikace přírodních polymerů*, UTB Zlín, 2008, ISBN 978-80-7318-674-6, 91s.

- [28] KREJČÍ, O.; MOKREJŠ, P. *Sledování významnosti vybraných technologických podmínek při enzymové hydrolýze odpadní ovčí vlny*, Waste forum 2011, číslo 1, s. 4 – 11, Odpadové fórum 2011, 13. – 15. 4. Kouty nad Desnou, Jeseníky.
- [29] MOKREJŠ, P. *Aplikace přírodních polymerů*, UTB FT, Zlín, 2011, materiály z přednášek.
- [30] GENNADIOS, A. *Protein-based films and coating*, CRC Press, 2002, ISBN 15-871-6107-9, 650 s.
- [31] YADA, Y. R. *Proteins in Food Processing*. CRC Press, 2004, ISBN 0-8493-2536-6, 728 s.
- [32] TANABE, T.; OKITSU, N.; YAMAUCHI, K. *Fabrication and characterization of chemically crosslinked keratin films*, Materials Science and Engineering C, Vol. 24, 2004, p. 441–446.
- [33] ZOCCOLA, M.; ALUIGI, A.; TONIN, T. *Characterisation of keratin biomass from butchery and wool industry wastes*, Journal of Molecular Structure , Vol. 93, 2009, p. 35–40.
- [34] ROUSE, J. G.; VAN DYKE, M. E. *A Review of Keratin-Based Biomaterials for Biomedical Applications*, Materials 2010, Vol. 3, p. 999-1014.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

KH	Keratinový hydrolyzát.
DAS	Dialdehyd škrobu.
GDS	Glutaraldehyd.
PP	Polypropylen.
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie.
TGA	Termogravimetrická analýza.
Tg	Teplota skelného přechodu.
v/v	Objemový zlomek.
w/w	Hmotnostní zlomek.
MB	Mineralizační baňka.
EB	Erlenmayerova baňka.
např.	Například.
cca	Přibližně.
viz	Odkaz na něco.

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Světová produkce ovčí. [2]</i>	13
<i>Obrázek 2: Spirálová struktura α-keratinu. [8]</i>	15
<i>Obrázek 3: Vlněné vlákno pod mikroskopem. [12]</i>	16
<i>Obrázek 4: Struktura vlněného vlákna. [14]</i>	17
<i>Obrázek 5: Základní typy zkadeření vlny. [16]</i>	20
<i>Obrázek 6: Světová produkce surové vlny v roce 2008. [2]</i>	22
<i>Obrázek 7: Zpracování keratinových odpadů na keratinový hydrolyzát. [19]</i>	23
<i>Obrázek 8: Proces přípravy keratinového filmu z vodného roztoku redukovaného keratinu. [30]</i>	25
<i>Obrázek 9: Odpadní ovčí vlna.</i>	33
<i>Obrázek 10: Pomletá ovčí vlna na nožovém mlýně.</i>	34
<i>Obrázek 11: Vysušený keratinový hydrolyzát.</i>	35
<i>Obrázek 12: Dialyzační celulózová membrána naplněná roztokem KH.</i>	36
<i>Obrázek 13: Vysušený keratinový hydrolyzát po dialýze.</i>	36
<i>Obrázek 14: Vzorek z filmu bez přidaného síťovadla.</i>	41
<i>Obrázek 15: Závislost doby rozpouštění na čase a teplotě nesíťovaného filmu.</i>	43
<i>Obrázek 16: TGA nesíťovaného filmu.</i>	44
<i>Obrázek 17: Sušení keratinových filmů v sušárně při 60 °C.</i>	45
<i>Obrázek 18: Vzorky z připravených filmů s přídavkem 1 %, 5 % a 10 % DAS.</i>	45
<i>Obrázek 19: Zkouška rozpustnosti při teplotě 25 °C vzorků s 5 % DAS a 10 % DAS.</i>	46
<i>Obrázek 20: Závislost doby rozpouštění na čase a teplotě síťovaného filmu přídavkem DAS.</i>	48
<i>Obrázek 21: TGA filmů síťovaných s 1 %, 5 % a 10 % dialdehydu škrobu.</i>	49
<i>Obrázek 22: Zkouška propustnosti vodní páry vzorků z filmu s 5 % DAS.</i>	50
<i>Obrázek 23: Závislosti úbytku hmotnosti v čase vzorků s 1 %, 5 % a 10 % DAS.</i>	50
<i>Obrázek 24: Vzorky z připravených filmů s 1 %, 5 % a 10 % glutaraldehydu.</i>	52
<i>Obrázek 25: Závislost doby rozpouštění na čase a teplotě síťovaného filmu přídavkem GDS.</i>	54
<i>Obrázek 26: TGA filmů síťovaných přídavkem 1 %, 5 % a 10 % glutaraldehydu.</i>	55
<i>Obrázek 27: Kelímky typu 2 při zkoušce propustnosti vodní páry vzorky s 5 % GDS.</i>	56
<i>Obrázek 28: Závislost úbytku hmotnosti v čase vzorků s 1 %, 5 % a 10 % GDS.</i>	57
<i>Obrázek 29: Zkouška rozpustnosti vybraných filmů.</i>	59

<i>Obrázek 30: TGA z filmu nesířovaného, s 5 % DAS a 5 % GDS.</i>	<i>60</i>
<i>Obrázek 31: Zkouška propustnosti vodní páry v sušárně.</i>	<i>61</i>
<i>Obrázek 32: Závislost úbytku hmotnosti v čase vzorků z filmů s 5 % DAS a 5 % GDS.</i>	<i>61</i>

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Stupnice sortimentů vlny. [15]	19
Tabulka 2: Fyzikální vlastnosti keratinových filmů. [30].....	27
Tabulka 3: Analytické stanovení nesít'ovaného filmu.	42
Tabulka 4: Výsledky zkoušky rozpustnosti pro nesít'ovaný film.	42
Tabulka 5: Analytické stanovení síť'ovaného filmu s přídavkem dialdehydu škrobu.	46
Tabulka 6: Výsledky zkoušky rozpustnosti filmů s přídavkem 1 %, 5 % a 10 % DAS.	47
Tabulka 7: Vypočtené hodnoty pro zkoušku propustnosti vodní páry pro DAS.	51
Tabulka 8: Analytické stanovení síť'ovaných filmů s přídavkem glutaraldehydu.	52
Tabulka 9: Výsledky zkoušky rozpustnosti filmů s přídavkem 1 %, 5 % a 10 % GDS.	53
Tabulka 10: Vypočtené hodnoty zkoušky propustnosti vodní páry pro GDS.	56
Tabulka 11: Analytické stanovení.	58