

Charakteristika směsí syntetických polymerů s keratinovým hydrolyzátem

Bc. Lenka Bednáriková

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. Lenka BEDNÁRIKOVÁ**

Osobní číslo: **T10352**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Charakterizace směsí syntetických polymerů s keratinovým hydrolyzátem**

Zásady pro vypracování:

Cílem práce bude připravit směsi syntetických polymerů s přídavkem keratinového hydrolyzátu a charakterizovat jejich vlastnosti. Teoretická část práce bude zaměřena na popis přípravy, struktury a složení keratinových hydrolyzátů a jejich aplikace jako kompozitních materiálů se syntetickými polymery.

V praktické části práce bude provedeno:

1. Příprava keratinového hydrolyzátu alkalicko-enzymovým rozkladem ovčí vlny
2. Příprava směsí syntetických polymerů s keratinovým hydrolyzátem
3. Charakterizace vlastností připravených kompozitních materiálů
4. Diskuze a shrnutí 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 obhajoby ¹⁾;
- 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. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 § 60 ³⁾ 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, považují 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 14.5.2013



.....

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 nevydělčně 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 užit 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

V práci som sa zamerala na použitie keratínu, ako plniva do syntetických polymérov. Boli zvolené dva typy polymérov, a to lineárny a vetvený polyetylén, ktoré sa plnili 5 a 10 % keratínového hydrolyzátu. Pomocou diferenciálnej skenovacej kalorimetrie, termogravimetrickej analýzy, mikroskopickej analýzy, ťahových skúšok a určenia kryštalinity a rönt-genu, sme získali interpretované výsledky, ktoré sú uvedené a zhodnotené nižšie.

Kľúčové slová: keratín, keratíny hydrolyzát, kompozit, polyetylén

ABSTRACT

In my thesis I focused mainly on the use of keratin as a synthetic polymers. Two types of polymer were chosen - linear and branched. These were filled by 5 and 10% keratin hydrolysate. We received the interpreted results by means of differential scan calorimetry, thermogravimetric analysis, microscope analysis, tensile impact tests and crystallinity determination. The results are stated and evaluated below.

Key words: keratin, keratin hydrolysate, composite, polyethylen

Na tomto mieste by som chcela poďakovať vedúcemu svojej práce za pomoc pri vypracovaní tejto práce a taktiež za vecné pripomienky, ktoré ju pomohli napísať do formy, v ktorej je dnes. Taktiež by som rada poďakovala svojmu bratovi a vôbec celej rodine za morálnu a praktickú pomoc.

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

OBSAH

ÚVOD	10
TEORETICKÁ ČASŤ	11
1 ODPADOVÉ MATERIÁLY	12
KERATÍNOVÉ ODPADY	12
2 PRÍRODNÉ VLÁKNA	14
2.1 OVČÍ VLAS	14
2.2 ĽUDSKÉ VLASY.....	15
2.3 PERIE.....	16
2.4 PRÍRODNÉ VLÁKNA VERZUS SYNTETICKÉ VLÁKNA	17
3 KERATÍN	18
3.1 CHEMICKÉ ZLOŽENIE KERATÍNOV	18
3.2 MAKROMOLEKULÁRNA ŠTRUKTÚRA KERATÍNOV	18
3.3 TYPY KERATÍNU	19
3.4 ANATÓMIA PIERKA	19
4 ROZKLAD KERATÍNU	21
4.1 ZMENY V KERATÍNE BEHOM ROZKLADU	21
4.2 ŠTIEPENIE DISULFIDICKÝCH VÁZIEB	22
4.3 PYROLÝZA VLÁKIEN Z KURACIEHO PERIA	22
5 KERATÍN V ŠIROKOM VYUŽITÍ	24
5.1 POLYETYLÉN VYSTUŽENÝ KERATÍNOVÝMI VLÁKNAMI.....	25
5.2 KERATÍN V KOMBINÁCII S PEO	26
5.3 KERATÍN S LDPE	26
5.4 HYDINÁRSKE PERIE	26
5.5 HYDINÁRSKE PERIE AKO MATERIÁL PRE ELEKTROZVLÁKŇOVANIE	27
5.5.1 Využitie elektrovlákňovania.....	27
5.5.2 Charakterizácia roztoku	29
5.6 BIOMEDICÍNSKE APLIKÁCIE KERATÍNU	29
5.6.1 Priame ošetrovanie rán	30
5.6.2 Biomateriály z nanovlákien.....	31
5.7 KERATÍN ZÍSKANÝ Z ĽUDSKÝCH VLASOV	32
5.8 MOKRÉ ZVLÁKŇOVANIE	33
5.9 FYZIKÁLNE INTERAKCIE VLÁKNO/POLYMÉR	34
5.10 PMMA PLNENÝ KERATÍNOM.....	35
5.11 LÁTKY, POUŽÍVANÉ V TEXTILNOM PRIEMYSLE A ICH VPLYV NA KERATÍNE VLÁKNA.....	35
5.12 ODSTRAŇOVANIE ŤAŽKÝCH KOVOV	36
5.13 POUŽITIE PVA S KERATÍNOM.....	37
5.14 ĎALŠIE MOŽNOSTI VYUŽITIA KERATÍNU	37
PRAKTICKÁ ČASŤ	38
6 PRÍPRAVA KERATÍNOVÉHO HYDROLYZÁTU	39

6.1	ÚPRAVA VLNY.....	39
6.2	ROZKLAD VLNY.....	40
6.2.1	1. stupeň	40
6.2.2	2. stupeň	41
6.3	MIKROCHEMICKÉ STANOVENIE DUSÍKU - UPRAVENÝ POSTUP MICRO – KJELDAHLOVA METÓDA AOAC 960.52	41
6.4	STANOVENIE OBSAHU SÍRY ZRÁŽANÍM ROZTOKOM BaCl ₂ AOAC 955.48.....	42
6.5	STANOVENIE VLHKOSTI.....	43
6.6	STANOVENIE POPOLA	43
6.7	MIEŠANIE POLYMÉRU S KERATÍNOVÝM HYDROLYZÁTOM (KH) V HNETAČI BRABENDER	44
7	DATASHEETY	45
8	PRÍPRAVA VZORKOU	46
9	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA	47
10	ŤAHOVÉ SKÚŠKY	50
11	MIKROSKOPICKÁ ANALÝZA	59
12	DIFERENCIÁLNI SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	69
13	RÖNTGENOVÁ ANALÝZA	74
14	PA AKULON F 136C.....	76
	ZÁVER	78
	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY.....	79
	ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK.....	82
	ZOZNAM OBRÁZKOV	83
	ZOZNAM TABULIEK	85

ÚVOD

V úvode mojej práce by som chcela predstaviť materiál, ktorý bol dlhú dobu pokladaný za odpad, a jedinou možnosťou jeho znehodnotenia bolo uloženie na skládku. Jedná sa o keratín. Ten je prítomný v mnohých súčiastiach organizmov, a ktorý aj napriek množstvu síry v ňom obsiahnutej, je veľmi vhodným adeptom k recyklácii. V tejto práci je zobrazená možnosť, ako tento materiál prirodzene recyklovať a popísané vlastnosti materiálu a jeho kompatibilita so syntetickým materiálom. Aby mohlo byť prípadne možné, využiť tento materiál aj na zníženie množstva syntetického odpadu, ktorý nie je možné nijak recyklovať.

Podľa niekoľkých štúdií sa dá dokonca keratín využiť aj v biomedicíne, ako náhradné umelé tkanivo, ktorá je však telu vlastné a prirodzené.

Cieľom mojej práce bolo pripraviť zmesi syntetických polymérov s prídavkom keratínového hydrolyzátu a charakterizovať vlastnosti týchto zmesí.

Bolo vybraných niekoľko typov syntetických polymérov a rôzne plnenie keratínovým hydrolyzátom. Aby bolo možné porovnať jednotlivé zmesi, čo sa týka vlastností a tiež možností výroby. V prvom kroku boli vybrané dva polyméry, polyamid a polyetylén, na ktorých by sa najlepšie prejavili rozdielnosti vlastností oboch zmesí. Ale po praktických vytvoreníach vzoriek bolo zistené, že polyamid nie je možné využiť na vzorky, na ktorých by bolo možné previesť zamýšľané experimenty. Avšak, aj tento kompozit sa dočkal praktického využitia, pri elektrosvláknovaní.

Preto boli použité iné syntetické polyméry, a to polyetylény, kde jeden bol lineárny a jeden vetvený. Tieto sa nakoniec ukázali byť dobrou voľbou, aj z hľadiska porovnania jednotlivých experimentov, keďže sa jedná o materiály s veľmi podobnými vlastnosťami. Následne prebehla séria experimentov a vyhodnotený výsledky sa nachádzajú v praktickej časti tejto práce.

TEORETICKÁ ČASŤ

1 ODPADOVÉ MATERIÁLY

So zvyšujúcimi sa nárokmi na konzumný spôsob života ľudstva sa zvyšuje aj množstvo odpadu, ktorý táto spoločnosť produkuje. Či už sa jedná o obaly, oblečenie, spotrebné veci či zbytky zo zvierat, ako sú kože, kosti, srst', nechty, kopytá atd. Preto je potrebné recyklovať každý odpad. U niektorých to samozrejme nie je možné, ale je potrebné sa o to pokúsiť pre zachovanie života, tak ako ho poznáme.

Keratínové odpady

Ako keratínové odpady sa rozumejú látky, ktoré sa vyznačujú vysokým podielom nerozpustnej bielkoviny, keratínu. Táto tvorí ich hlavnú časť. Medzi najdôležitejšie keratínové odpady patrí srst', štetiny a ďalej niektoré nevhodné odpady, ktoré sa zložito spracovávajú ako rohy, kopytá a paznechty. Keratíny rôzneho pôvodu majú zloženie čiastočne odlišné, ale ich spoločnou zložkou je relatívne vysoký obsah cystínu. U mladých častí zvierat je zvyšujúci sa obsah cystínu daný postupným rohovaním. Spracovanie hydínového peria (biomasy) do nových výrobkov predstavuje zaujímavé možnosti recyklácie poľnohospodárskeho odpadu. (1)

Samozrejme, že väčšina vlny sa použije na splietanie, a z toho vyplývajúce nasledovné produkty. Existuje aj vlna, ktorá sa na priamu spotrebu nehodí. Dôvody môžu byť rôzne. Zviera môže byť podvyživené, choré, alebo žilo v mieste kde došlo k silnému znečisteniu vlny, tieto všetky prípady znamenajú, že vlna je nekvalitná a nie je možné ju použiť ani na priemyselné účely. Likvidácia odpadov z keratínu, ako vedľajšieho produktu u textilného priemyslu, aj ako vlny z chovu fariem, rohov, a nechtov predstavuje vážny ekologický problém. Bolo preukázané, že keratín z vlny a keratín z nechtov a kopyt má podobné zloženie a štruktúru. Preto môžeme oba druhy keratínu pokladať za totožné a tak pristupovať aj k ich spracovaniu na základe rovnakej premisy. Boli však zistené určité rozdiely, najmä vyššia schopnosť hygroscopickej a lúhovateľnosti s redukčnými činidlami a tiež iná molekulárna hmotnosť vlny v porovnaní s rohmi a kopytami. (2)

Práve pre tento prípad sa dá vlna rozložiť a z nej sa následne získa keratín, či už priamo (ako v mojom prípade) keratínový hydrolyzát, alebo nepriamo. (3)

O vývoj komodít získaných z biomasy je momentálne veľký záujem, pretože je možné previesť poľnohospodárske a priemyselné odpady na položky s pridanou hodnotou. Keratín je jedným z najbohatších zdrojov nepotravinárskej bielkoviny. Zároveň je obnoviteľný

a lacný. Niekoľko miliónov ton suroviny ročne je likvidovaných na skládkach a jeho pálenie je neefektívne a znečisťujúce ovzdušie. Je to najmä kvôli vysokému obsahu síry a preto je vhodné ho spracúvať iným spôsobom. Keratín je prirodzene hydrofilný, biologicky rozložiteľný, biokompatibilný a môže byť využívaný prostredníctvom chemických rozkladov.

(3)

2 PRÍRODNÉ VLÁKNA

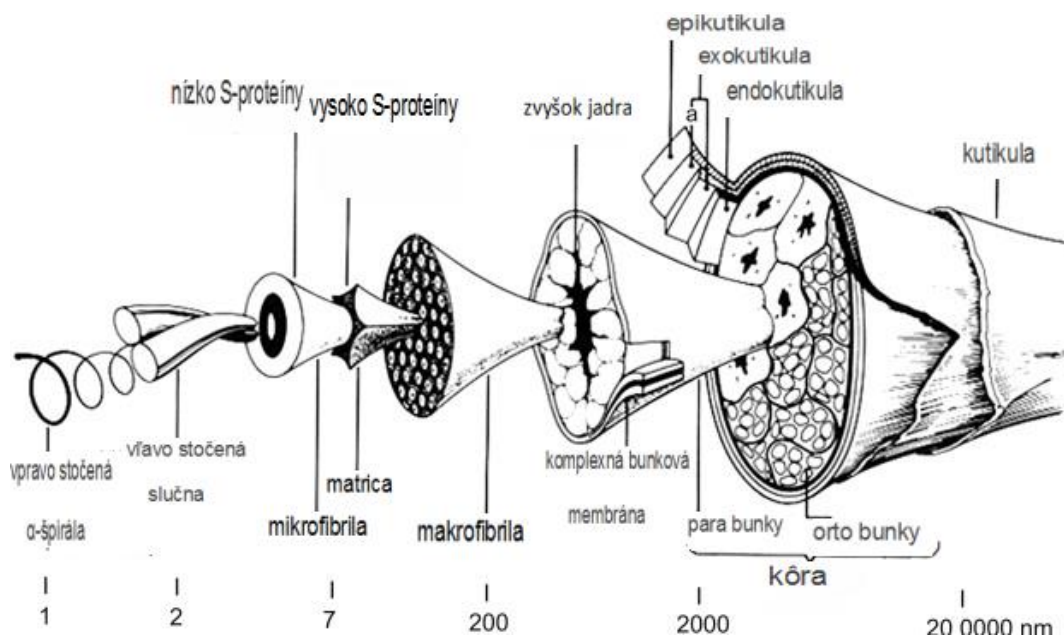
Zvieracie chlpy označované ako srst' majú ochrannú funkciu na tele zvierat'a a ich množstvo a objem je v širokom rozmedzí v závislosti na rôznych podmienkach.

Chlpy sú, z hľadiska chemického zloženia, tvorené bielkovinou - keratínom. Ten je základnou zložkou rohov a paznechtov.

Útvary keratínu sa od kolagénnych tkanív líšia chemickým zložením, makromolekulárnou i morfológickou štruktúrou. (4)

2.1 Ovčí vlas

Vlas vlny je vláknitý rohovitý útvar. Ten vyrastá z koreňa vlasového váčika, ktorý sa nachádza v koži ovce, v škáre. Vlas nerastie z kože kolmo, ale šikmo. Je obklopený potnými a tukovými žľazami, ktorých časť ústi do vlasového kanáliku. Vlas je teda neustále napojovaný okrem potu aj olejnatou tekutinou, tukom. Ten má za účel chrániť vlas pred vplyvmi vonkajšieho prostredia, dodáva mu pružnosť a vláčnosť. (4)



Obrázok 1 Schéma vlákna vlny

Na ovci vyrastá niekoľko typov chlpov. Podľa kvality a typu vlny rozoznávame vlnu pravú či podsadu, pesíky, kryciu srst' a tiež psie chlpy. Tieto sa od seba líšia najmä jemnosťou, obsahom drene a mäkkosťou. V základe môžeme vlnu označiť podľa jemnosti, dĺžky, zeme pôvodu, pohlavia a veku ovce, z ktorého bola získaná, ďalej podľa stavu, v ktorom sa

vlna nachádza (potná, praná, polopraná a pod.), a tiež podľa spôsobu získania, celkového charakteru a podľa účelu, ku ktorému sa najlepšie hodí. (4)

Na ovci môžeme nájsť niekoľko typov vlny. Nie sú však rovnakej kvality a druhu.

Rozoznávame vlnu:

1. Pravá vlna či podsada. Jedná sa o vlasy oviec merinových a oviec, ktoré vznikli krížením s týmito ovcami. Tieto vlasy tvoria v rúne skupinky a pramene 8-100 vlasov, ktoré sú navzájom zlepené potom a tukom. Pravá vlna je na dotyk mäkká.
2. Pesíky. Jedná sa o jednotlivé, hrubé, dlhé, rovné a lesklé chlpy, bývajú nazývané aj kontúrovacou srst'ou. Dlhodobým vývinom u oviec merinových zakrneli, či úplne vymizli. Cieľavedomým chovom bol vytvorený typ oviec, ktoré majú výhradne len pesíky ako srst'. (4)

Vlákná vlny sú komplexom mnoho bunkového systému z neživých buniek, ktoré sa líšia v zložení, morfológii a vlastnostiach. Základným komponentom vlny je keratín a malé množstvo lipidov (0,1%) a minerálnych solí (0,5%). Vlna obsahuje asi 95% čistého keratínu. (5)

Čistenie vlny pre výskumné účely sa vykonáva pomocou extrakcie petroléterom, etanolom a vodou. V disulfidickej väzbe v cystínovej forme sú dve inter a intra krížené reťazce a sú zodpovedné za väčšiu stabilitu a nižšiu rozpustnosť keratínu v porovnaní s väčšinou proteínov. Preto prítomnosť cystínu hrá najdôležitejšiu úlohu v chemických, tepelných a mechanických vlastnostiach vlny. (18)

2.2 Ľudské vlasy

Po pretlačení cez kožu, je z vlasového vlákna vysoko stabilné a robustné konštrukčné tkanivo, ktoré je relatívne odolné voči životnému prostrediu. V systéme, ktorý je prekvapivo podobný syntetickým polymérom, vlákna vlasov obsahujú štrukturálne makromolekuly, sieťovadlá, zmäkčovadlá a tiež UV stabilizátory. Vlasové vlákno predstavuje stabilný materiál, založený na systéme, chrániacom jeho regulačné molekuly, ktoré sú v ňom obsiahnuté. Predpokladaná životnosť vlasového vlákna, môže byť daná obsahom, extrahovaným pomocou chemických metód, ktoré rozoberú maticu proteínu, známeho ako keratín. Vlasový folikul je úžasne fascinujúca zložka, ktorá je príkladom vysoko regeneračného proce-

su. Morfológia vlasu je charakterizovaná zhlukom miestnych kmeňových buniek, rýchlym šírením, diferenciáciou a bunkovým a maticovým skladaním. (5)

Okrem vytvárania zmesí keratínu s prírodnými alebo syntetickými polymérmi, vedci skúšali vyvinúť aj alternatívne výrobné technológie pre vytváranie filmov s vhodnými mechanickými vlastnosťami na tú danú aplikáciu. Nový prístup dúfajme zníži cenu štandardných alternatív zvyčajne používaných náterov ako kolagénu a fibronektínu (glykoproteínu). Schopnosť vyčistených keratínových proteínov zoskupovať sa a polymerizovať do zložitých trojrozmerných štruktúr viedlo ku ich rozvoju ako skeletu pre tkanivové inžinierstvo. (6)

2.3 Perie

V porovnaní s bavlnou, vlnou a hodvábom, biomasa z hydinarskeho peria, ako taká nemôže byť použitá na priamy výrobok, pretože sa jedná o zložitú štruktúru z peria. Avšak, sekundárna a terciálna štruktúra z peria, teda vetvička a paprsky majú vhodnú morfológiu a vlastnosti čo ich robí vhodné pre použitie ako vystuženie alebo plnivo kompozitu pre niekoľko aplikácií. (6)

Pozdĺžne a priečne zložené ťahy zo stoniek a vetvičiek sú charakterizované voštinovým tvarom, dutými bunkami priečnym rezom. Z tohto dôvodu duté bunky môžu fungovať ako vzduchové a tepelné izolátory, napríklad v automobilových a stavebných aplikáciách. Spôsobuje to ich unikátna štruktúra a ich fyzikálne vlastnosti, ktoré nie sú tak ľahko dostupné na rozdiel od väčšiny prírodných a syntetických vlákenných skeletov. Vhodnými lisovacími technikami sa dá vytvoriť vysoko plnená kompozitná zložka. Morfológické, termofyzikálne a mechanické výskumy z polyesterovej matrice plnenej niekoľkými koncentraciami z keratínových vlákien vykazujú dobré výsledky. (7)

Vlákná z kuracieho peria sa vyznačujú niekoľkými dôležitými rysmi ako sú húževnatosť, pružnosť, dobrý pomer dĺžka/priemer, hydrofóbnosť a tiež vysoko organizovaná morfológická štruktúra. K tomu všetkému majú nízku hustotu aj cenu, dobré tepelno-izolačné vlastnosti a nie sú abrazívne. Pre toto všetko sú teda trvalo obnoviteľným zdrojom, sú ekologické a biologicky odbúrateľné. (7)

Hustota hydinarskeho peria je asi $0,8 \text{ g/cm}^3$ v porovnaní s tým vlna má $1,3 \text{ g/cm}^3$ a celulózoové vlákna okolo $1,5 \text{ g/cm}^3$. (5)

Ako výsledok so stúpajúcimi nárokmi na materiály, šetrné k životnému prostrediu a potrebou redukovať množstvo syntetických odpadov, sa rozvinuli nové bio-kompozity.

Patrične k týmto vláknitým formám z pierok a paprskov, hydinárske perie by bolo možným zdrojom proteínových vlákien. Avšak, z hmotnostného hľadiska, okolo 50% z hmotnosti peria je predstavovaných pierkami a paprskami a zvyšných 50% je tvorených chrbticou a trstinovým perím. (1)

Biovlákna ukazujú mnohé výhodné vlastnosti ako vystuženie alebo výplň pre kompozity. Jedná sa o nízko hustotný materiál, ktorého ziskom je relatívne nízko-hmotnostný kompozit majúci dobré vlastnosti. V poslednej dobe, celosvetové environmentálne otázky vedú k návratu materiálov na prírodnej báze so zameraním na obnoviteľné čisté materiály ktoré budú biodegradabilné alebo recyklovateľné. (3)

Nájdenie alternatívneho zdroja nahradzuje aspoň z časti prírodné a syntetické vlákna používané v súčasnej dobe, čo je dôležité najmä z dôvodu klesajúcej dostupnosti zdrojov potrebných na výrobu prírodných a syntetických vlákien. Klesajúca dostupnosť prírodných zdrojov obmedzí dostupnosť alebo zvýši cenu prírodných i syntetických vlákien používaných v súčasnej dobe. Preto sa uskutočnili pokusy na využitie obnoviteľných poľnohospodárskych produktov. (1, 8)

2.4 Prírodné vlákna verus syntetické vlákna

Počas druhej svetovej vojny a bezprostredne potom boli vykonané mnohé výskumy ohľadom štruktúry a chemického zloženia vlasových vlákien. Hlavným dôvodom bola veľká komercializácia syntetických vlákien v tom čase, ako nylónu a polyesteru. Austrálsky vedci sa vtedy snažili zachrániť veľký vlnový priemysel, pretože syntetické vlákna vtedy vytlačili dokonca aj vlnenú produkciu. Dôležitým krokom teda bolo skúmanie, či je možné využiť aj prírodné vlákna z vlny či vlasov na účely, ku ktorým sa stále častejšie využívali vlákna syntetické. Využili röntgenovú difrakciu a elektrónový mikroskop, kombináciu oxidačne-redukčných metód a vytvorili prvý kompletný popis vlákna vlasu.

Tento popis vlasu bol prvým pevným základom pre výskum keratínu a viedol k vývoju mnohých keratínnych základných biomateriálov pre použitie v biomedicínskych aplikáciách. Extrahované keratíne bielkoviny majú vnútornú schopnosť sami polymerizovať do poréznych vláknitých skeletov. Spontánne zostavovanie z keratínnych roztokov bolo pozorované z mikroúrovne aj makroúrovne. (18)

3 KERATÍN

Keratín je rohovina, teda nestráviteľná bielkovina, ktorá obsahuje pigment a niečo málo chemicky viazanej vlhkosti. Vzorec keratínu sa nedá celkom presne stanoviť, pretože sa mení obsah jednotlivých aminokyselín, obsiahnutých v keratíne.

Na reaktivitu keratínu má okrem normálnych funkčných skupín bielkovín vplyv aj prítomnosť disulfidickej kovalentnej väzby.

Keratín je chemicky vysoko odolný proteín, ktorý je silne zasieťovaný disulfidickými mostíkmi. Tieto sťažujú jeho spracovanie. (4, 25, 31)

3.1 Chemické zloženie keratínov

Zjavným ukazateľom bielkovín skupiny keratínov je vysoký podiel thioaminokyselín. Konkrétne cystínu, cisteínu a metioninu. Obsah síry býva 2 až 5 % na sušinu.

Najvýznamnejšou aminokyselinou keratínu je cystín a spolu s cysteínom má významnú úlohu ako redoxsystém pri dýchaní v bunkách. Po odumretí buniek prevláda proces oxidačný nad redukčným (tvorba cystínu) a tým dochádza k procesu keratinizácie (rohovateniu). (4, 25, 31)

3.2 Makromolekulárna štruktúra keratínov

Normálna štruktúrna forma keratínov je špirála alfa, ktorá vytvára najlepšiu konfiguráciu. Alfa forma keratínu sa môže modifikovať v prítomnosti vody a polárnych zlúčenín na beta formu. Beta forma sa nazýva aj superkontraovaný keratín. Beta formu keratínu môžeme charakterizovať aj tak, že keratín, vo forme alfa je v nenatiahnutom stave a skupiny CO a NH peptidických väzieb tvoria intrapeptidické vodíkové väzby navzájom, tieto sa rozťahnutím porušia. Beta forma keratínu je teda lineárna forma polypeptidického reťazca. Ako prekurzor keratínu sa pokladá epidermin, tiež sa označujúci ako prokeratín. Keratín predstavuje skupinu vláknitých proteínov s vysokým obsahom síry vytvorené epitelovými bunkami zo stavovcov ako plazy, vtáky a cicavce. Najmä cysteín, aminokyselinový zvyšok tvorí mimo a vo vnútri molekulárneho sulfidu väzby, ktoré vytvárajú kompaktné trojrozmerné štruktúry, ktoré udeľujú keratínu schopnosť vysokej chemickej a enzymatickej odolnosti. (4, 25, 31)

α –helix sa javí ako základný vláknitý element vo všetkých „mäkkých“ keratínoch z cicavcov. (9)

Štúdie vykonané na štruktúre z perieho keratínu ukazujú, že asi 28 % proteínových molekúl má β -konformáciu, zostatok nemá geometricky pravidelné sekundárne štruktúry. Alfa keratíny sú najmä konštrukčným prvkom a sú najviac zastúpené práve v ľudských vlasoch. Beta keratíny sú väčšinou ochranné a tvoria väčšiu časť pokožky. Ich získavanie je ťažké. Gama keratíny sú globulárne, majú vyšší obsah síry a nižšiu molekulovú hmotnosť ako ostatné typy keratínu. Práve gama keratíny fungujú ako sieťovadlá a držia kôrovitú štruktúru pokope.

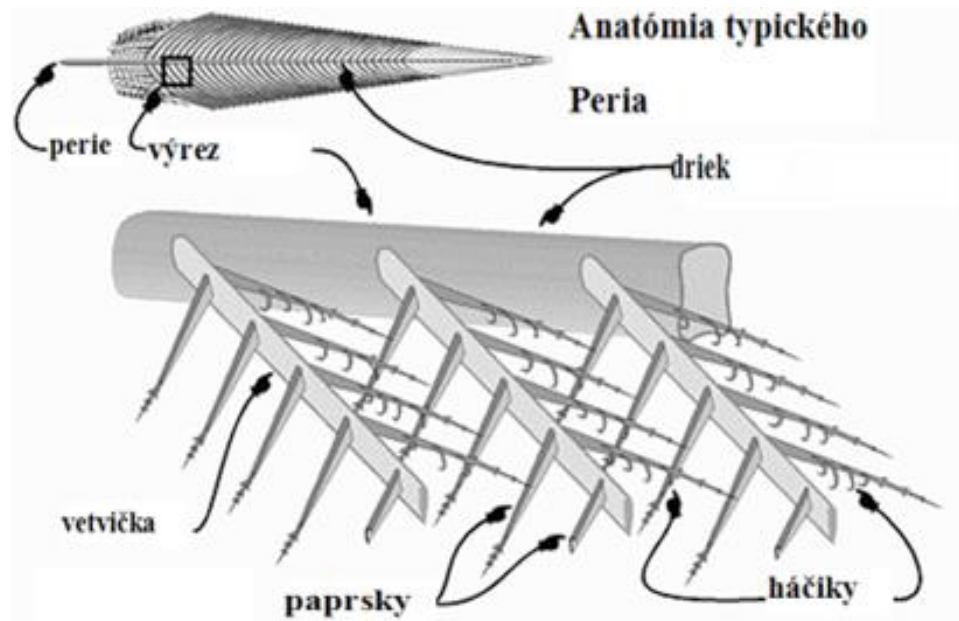
Mnohé z týchto materiálov sú dôležité v regeneračných procesoch, ktoré udržiujú normálnu funkciu v mnohých orgánoch a tkanivách, taktiež hrajú dôležitú úlohu v regenerácii takmer každého tkaniva po poranení, vrátane nervového tkaniva. (9)

3.3 Typy keratínu

Existujú dva typy keratínu, tzv. „tvrdý“ a „mäkký“ keratín. Podľa fyzikálnych a chemických vlastností, najmä obsahu síry, „mäkký“ keratín s obsahom síry do 3 % hmotnosti, sa nachádza v zrohovatenej vrstve pokožky. Naopak „tvrdý“ keratín môžeme nájsť vo vlasoch, vlne, perí, nechtoch a rochoch a obsah síry je u neho nad 3% hmotnosti. Ďalšia klasifikácia je založená na charakteristickom diagrame získaného na röntgenovej difrakcii podľa rozličných keratínových proteínov. (9)

3.4 Anatómia pierka

Podľa chemického procesu vyvinutého v laboratóriu, bolo hydinárske perie prevedené na vlnu, vlákna alebo prášok aby zvládli niekoľko aplikácií v mnohých oblastiach. Morfológia peria je prevažne zložená zo stonky zvanej „driek“ na ktorej sú pripevnené sekundárne štruktúry a vetvičky. (9)



Obrázok 2 Anatómia typického pierka

4 ROZKLAD KERATÍNU

Keratín je jedným z najčastejšie využívaných proteínov v biomedicínskych aplikáciách. Jeho veľkou výhodou je tiež, že je biokompatibilný a biologicky odbúrateľný. Jeho základnou nevýhodou je však to, že nie vždy je rozpustný. Vo väčšine rozpúšťadiel sa nerozpúšťa. A ak sa nájde vhodné rozpúšťadlo, môže dôjsť k zhoršeniu jeho následnej spracovateľnosti. (6, 10)

Všeobecne, zmes roztokov rozpúšťadiel, v ktorých rôzne komponenty majú rozličné funkcie použitia, ak jedna zložka rozruší vodíkové väzby kým druhá funguje na redukciu či oxidáciu disulfidickej väzby. Niektoré viac roztokové systémy, ktoré boli použité sú: močovina/ redukčné činidlo, močovina/ H_2O_2 / H_2O a močovina/ 2-mercaptoethanol alebo Cu-oxam metal complex system ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$). (6, 10)

Rozpúšťanie keratínu je často nevyhnutné, pretože to vyžadujú netextilné aplikácie. Avšak nízka rozpustnosť vo vode je hlavným problémom keratínu. Je nutné nájsť dobré rozpúšťadlo, ktoré poskytuje vysokú stabilitu a ľahkú spracovateľnosť. V tomto smere sa dobre osvedčila kyselina mravčia a dimetylformamid (DMF), aby sa rozpustili regenerované keratínové filmy. Je preukázané, že kyselina mravčia je dobré rozpúšťadlo pre keratín. Je možné tak získať transparentný a stabilný keratínový roztok. (11)

4.1 Zmeny v keratíne behom rozkladu

Rozpustné keratíny sú odstránené z tejto štruktúry štiepením disulfidickej väzby prevládajúcej v tkanivách keratínu. Kutikuly sú otvorené, aj keď nie sú rozpustené, vzhľadom k iniciácii. Ako oxidant prestupuje cez kôry vlákna, gama a alfa keratíny sú prevedené na ich nezasieťované, rozpustné formy a môžu byť extrahované s denaturovaným rozpúšťadlom na výrobu roztoku keratínu, ktoré je možné čistiť filtráciou a dialýzou. V tejto štúdii je chemický proces aplikovaný na oxidáciu väzby keratínu v rámci vlákien z ľudských vlasov, kde sa vyextrahuje kôrový obsah a tento keratínový materiál sa využije vo forme hydrogélů. (10)

Očakáva sa, že keratín sa bude tiež dosť využívať na biomedicínske použitie, rovnako ako kolagén či fibrín. Avšak, zlé mechanické vlastnosti keratínu môžu brániť jeho spracovateľnosti a obmedziť tak jeho miešanie s vhodnými polymérmi, či už prírodnými alebo syntetickými. Pri zvlákňovaní kompozitného vlákna vytvoreného z keratínu a PEO (polyetylén

oxidu) za použitia vody ako zvlákňovadla, mali nanovlákná pravidelný tvar v pomere 50% na 50% a polymér bol v koncentrácii 7% až 10%. (10)

Pre elektrostatické procesy sú nestále a ľahko podliehajú rozpúšťadlám, nutné je preto poznať rozpúšťaciu schopnosť keratínu v prítomnosti vody a kyseliny mravčej. (10)

Ukázalo sa, že tieto nanovláknenné materiály z m-keratínu sa dajú využiť ako tkanivo v medicíne a taktiež ako obvazy na rany. (10)

4.2 Štiepenie disulfidických väzieb

Bolo vyvinutých mnoho metód, ktoré chemicky štiepia disulfidické mostíky nachádzajúce sa v keratíne z vlny a rozpúšťajúce celý vonkajší obal. Tieto metódy boli aplikované na oba vzorky, z vlny aj z ľudských vlasov, výsledkom je vytvorenie keratínu ako základu pre biomateriál. (13)

Existujú početné metódy na denaturáciu týchto proteínov, ktoré sa vyznačujú vysokým podielom síry a rozsiahlymi disulfidickými mostíkmi. Podľa oxidačných alebo redukčných podmienok sa extrahujú a premieňajú do rôznych fyzických stavov ako sú gély, filmy, nátery a vlákna. (14)

Využitie keratínu na vytvorenie nanoprášku použiteľného na elektrovlákňovanie, ktorý bol pripravený z roztoku keratínu, získaného z peria. Keratín bol rozpustený v kyseline trifluórooctovej. Navyše sa ukázalo, že elektrovlákňovaním je možné vytvárať jednotnú veľkosť a tvar častíc. Elektrovláknený keratín má navyše nižší index kryštalinity ako surové vlákno. (15)

4.3 Pyrolýza vlákien z kuracieho peria

Keratínne materiály, ako sú odpady z vlny oviec, ľudské vlasy a kuracie perie sa tepelne rozkladajú v dvoch hlavných krokoch a každý z nich sa skladá z niekoľkých, prekrývajúcich sa fáz. K poškodeniu dochádza v teplotnom rozsahu 170-300°C a je riadený vývojom anorganických plynov NH_3 , CO_2 , H_2S , SO_2 a thiolov. Nitrily a aromatické uhl'ovodíky, z ktorých najdôležitejšie sú fenol a 4-metylfenol, ktoré poškodzujú najmä zlúčeniny, sa tvoria v druhom kroku, pri teplotách nad 300°C. Hlavné skupiny obsahujúce základne atómy ako nitrily, pyridíny, amidy, sulfidy, thioly, thiazoly, a iné, pochádzajúce z počiatočných aminokyselín v zložení keratínu. (30)

Štrukturálne zmeny vlákien z kuracieho peria boli počas pyrolýzy skúmané rôznymi analytickými metódami, napr. hmotnostnou spektroskopiou, skúškou rozpustnosti a gélovou permeačnou chromatografiou. (16)

V praxi je možné toho využiť pri dlhodobom tepelnom ošetrení pod bodom topenia, pri predpoklade dostatočnej väzby krížovej matrice v proteíne, aby vláknitá štruktúra ostala neporušená. Bielkoviny matrice prechádzajú množstvom rôznych premien. Degradácia matrice a uvoľnenie aromatických uhl'ovodíkov a cyklických amínov boli pozorované v priebehu týchto metamorfóz. Tieto pyrolýzne mechanizmy môžu slúžiť na prípravu materiálov s požadovanými vlastnosťami z vlákien kuracieho peria, najmä v priemysloch, kde sa požaduje vysoká odolnosť konečného kompozitu. (16)

5 KERATÍN V ŠIROKOM VYUŽITÍ

Keratín má veľké využitie v nových výrobných postupoch pre lekárstvo, farmaceutický, kozmetický a biotechnologický priemysel. Keratín extrahovaný z vlny, sa dá využiť v mnohých oblastiach a formách. Napríklad ako porézne peny, povlaky, filmy, gély, mikrovlákna a ako väčšina ďalších materiálov. Tieto materiály sú vyhľadávané pre svoju schopnosť biodegradácie. (8)

Keratín bez antigénu sa s výhodou dá použiť na ošetrovanie rán, rekonštrukciu tkaní, bunčný výsev a rozptyl, dopravu liečiv a prípadne aj pre biomateriály na implantáty. (8)

Pravdepodobne najväčšou výzvou v súčasnosti je korelácia spontánneho mechanizmu vitro na situáciu in vivo, ktorá vyžaduje regulované skladanie a rozkladanie procesu, vedúceho na komplex sietí v rozsahu od jemne rozptýlenej trojrozmernej siete v kultivovaných epitálnych bunkách na silne zviazané vlákno štruktúry keratinocytov. Pochopenie základných molekulárnych mechanizmov umožní formuláciu dynamických modelov plasticity siete keratínu, k fosforylácii/defosforylácii a izotypovo špecifickým funkciám. To bude mať veľký význam pre pochopenie rastúceho zoznamu regulačných funkcií keratínu, ktoré nemôžu byť oddelené od konštrukčného hľadiska cykloskeletu keratínu, kvôli jeho trojrozmernému usporiadaniu a najmä štrukturálnym zmenám v reakcii na rôzne molekulárne interakcie. (26)

Problémy s vylúhovaním keratínu najmä z biologických vzoriek, ako sú vlasy a vlna, predstavujú výzvu pre analýzu pomocou proteomických prístupov. Vďaka moderným technikám ako je hmotnostná spektromektria a imunochémia, sú teraz dostupné nástroje na podporu detekcie a identifikáciu proteínov. Napriek iným, jednoduchším, metódam, existujú potenciálne výhody z použitia proteomiky na identifikáciu a klasifikáciu triedy proteínov. Vykonané štúdie ukázali potenciálne aplikácie pre stanovenie ukazateľov bielkovín z vlny, ako diagnostických nástrojov na odhaľovanie chorôb ako je rakovina a cystická fibróza, alebo aj poškodenie šošoviek pôsobením ultrafialového svetla. (28)

Tkanivové inžinierstvo je založené na využívaní prírodných alebo syntetických konštrukcií polymérov, ktoré podporujú bunky na opravu a regeneráciu orgánov a tkanív. Tieto polymérne konštrukcie môžu slúžiť aj ako nosiče bioaktívnych látok, ale musí im byť umožnené ich riadené uvoľňovanie alebo ovplyvňovanie prerastania buniek. Okrem toho, by sa mali tieto polymérne konštrukcie byť schopné, úplne rozložiť a vylúčiť z tela. Pretože tieto biomateriály sú potrebné len dočasne. (29)

Polymérne konštrukcie musia mať schopnosť špecifickej interakcie s rastovými faktormi alebo receptormi na povrchu buniek a reaktívnymi skupinami na povrchu biomateriálov tak, aby boli látky bioaktívne. Porézná štruktúra zvyčajne prijíma funkčné požiadavky, a bunky by sa mali bez problémov šíriť do okolitého prostredia po implantácii a mali by podporovať cievny vývoj tkaniva. (29)

Tieto konštrukcie buniek musia mať stabilnú štruktúru pre mierne tvrdé zaobchádzanie a manipuláciu ako je napr. tepelné spracovanie pre chemické modifikácie a následné pranie pre odstránenie zvyškov chemikálií, ktoré často krát vykazujú cytotoxicitu. Chemické modifikácie vytvoria vhodné podmienky pre rozšírenie bioaktívnych látok po konštrukcii, kde sa uchytia rastové faktory, antibiotiká a iné lieky. Tieto polymérne konštrukcie sú tak vhodné na použitie pre biomedicínske účely. (29)

5.1 Polyetylén vystužený keratínovými vláknami

V mnohých prípadoch sa zväčšuje záujem o rozvoj kompozitov, založených na krátkych vláknach získaných z poľnohospodárskych zdrojov. Keratín je prírodný materiál, má nižšiu hustotu ako vlákna anorganické. Taktiež k životnému prostrediu je šetrnejší ako anorganické materiály a jeho získavanie je v dnešnej dobe už relatívne jednoduché. Vzájomná väzba matrice a vlákien musí vykazovať integritu aby bolo docieleného dobrého prenosu zaťaženia. (12)

Pri miešaní syntetického polyméru s keratínom je nutné, aby teplota spracovania zmesi bola taká, aby sa materiály dobre prepojili ale zároveň aby ani jeden nezačal degradovať.

V ideálnom prípade sa roztaveným polymérom pokryjú vyrovnané vlákna, čím sa vytvorí silná väzba medzi matricou a vláknom. Anorganické vlákna, ako napr. sklo alebo celulózové vlákna majú hydrofilné povrchy, ktoré sa nezlučujú s hydrofóbnymi polymérm. Preto anorganické a celulózové vlákna obvykle vyžadujú špeciálne chemické modifikácie pre zvýšenie interakcie vlákno/polymér. (12)

Vlákná podobného priemeru ako má polyetylén boli spolu s keratínom zmiešané v hnetachi Brabender. Jednoosé ťahové skúšky, modul pružnosti i medza klzu vykazovali vyššie hodnoty zaťaženia kompozitného materiálu než pôvodný polymér. Skenovacia elektrónová mikroskopia odhalila interakciu medzi polymérom a keratínovými vláknami. Zistilo sa, že keratínové vlákna majú nižšiu hustotu ako použitý LDPE. (12)

5.2 Keratín v kombinácii s PEO

PEO je amfifilický (vo vodnom prostredí dokáže tvoriť biologické membrány), teda je vo vode rozpustný a nedegraduje. PEO má dobrú biokompatibilitu a nízku toxicitu. K výrobe nanovlákiek z keratínu s PEO bol vyskúšaný rôzny pomer keratínu v zmesi na zlepšenie spracovateľnosti pri elektrovlákňovaní. Keratín bol chemicky modifikovaný kyselinou jódoctovou z dôvodu zvýšenia jeho rozpustnosti v organických rozpúšťadlách. Modifikovaný keratín sa zmieša s PEO v rôznom pomere, rozpustí sa v 2,2,2,-trifluoroethanole (TFE) a elektrovlákňovaním sa vytvoria nanovláknenné rohože. (9)

M-keratínové nanovlákná sa získajú sieťovaním m-keratínu s PEO nanovláknennou maticou s glutaraldehydom, ktorý je následne odstránený z PEO vodnou parou. (9)

Príprava m-keratínu a PEO zmesi sa extrahuje a chemicky upravuje. Surový keratín sa najskôr zmieša s močovinou, dodecyl sulfátom sodným 2-mercaptoetanolom a vodou. Zmes sa mieša 12 hodín pri teplote 60°C a potom sa filtruje. Následne sa filtrát dialyzuje na bezfarebný roztok. (9)

5.3 Keratín s LDPE

Keratín obsahuje „viazanú vodu“, kde je vodík silne viazaný v proteínovej štruktúre a zdá sa, že ostáva aj pri vysokých teplotách, ako svedčí aj výsledok na DSC vlákne. Slabšia interakcia polymér/ vlákno, kde vlákna obsahujú viac viazanej vody, môže spôsobovať v priebehu spracovania rozklad vlákien. Hydrofóbná matica však nie je práve kompatibilná s vláknami s obsahom vody. Silnejšia interakcia polymér/ vlákno môže byť výsledkom sušenia vlákien pred spracovaním a tým pádom sa dosahuje lepšia interakcia LDPE matice s keratínom. (8)

Fyzikálne skúšky ukazujú interakcie medzi LDPE maticou a vláknom keratínu a vykazujú dobrú súdržnosť aj bez použitia spojovacích prostriedkov alebo chemického ošetrenia vlákien. Keratínové vlákna sa dajú ľahko začleniť do matrice pomocou termo-mechanického miešania bez iných pomocných techník. Hustota kompozitu sa po začlenení vlákna zníži približne o 2 %. (12)

5.4 Hydínárske perie

Vlákná z hydínárskeho peria nie sú klasifikované ako vysoko plniace materiály a príslušné kompozity ukázali pokles bežných mechanických vlastností, vhodnými aplikáciami sú pre-

to pohlcovače zvuku a tepelné izolácie. Preto podľa údajov spojených s tepelnou vodivosťou, šírením tepla a špecifickou teplotou, sú termo-fyzikálne vlastnosti lepšie ako u iných polymérnych materiálov. (1)

5.5 Hydínárske perie ako materiál pre elektrovlákňovanie

Niekoľko metód zaoberajúcich sa výrobou vlákien s malými rozmermi pre vysoko objemové výroby ako zvlákňovanie, výtlačné vyfukovanie alebo vysoko presné metódy ako nanolitografia (odvetvie nanotechnológie, ktoré sa zaoberá štúdiom a prípravou štruktúr v nanometrovo rozlíšení; nanolitografia sa využíva pri výrobe špičkových obvodov alebo mikro-elektromechanických systémov). Avšak, ich použiteľnosť je obmedzená kombináciou použitých blízkych materiálov, vysokou cenou a nízkymi výrobnými nákladmi. Pre porovnanie, elektrovlákňovanie je jednoduchý a lacný proces s postupným procesom výroby. (12)

Elektrovlákňovanie je fyzikálny jav, klasifikovaný ako časť elektro-tekutej dynamiky. Elektrostatickým zvlákňovaním roztokov polymérov je možné vyrábať nanovlákná vo veľkých sériách za prijateľnú cenu. Elektrovlákňovanie bežne pracuje s polymérnym roztokom a polymérnym rozpúšťadlom. V posledných rokoch je veľká pozornosť zameraná na elektrovlákňovanie prírodných polymérov. Keratín je vhodne využiteľný pre svoje biomedicinálne a biodegradabilné vlastnosti. Príprava nanovláknenného roztoku zo zmesi m-keratínu a PEO je nasledovná: tento roztok bol daný do kovovej ihly pripojenej k zdroju vysokého napätia. Pri použití vysokého napätia roztok vystrekne z ihly smerom ku kolektoru, kde sa vytvorí nanovláknenná rohož z ktorej sa odparí rozpúšťadlo. Viskozita je významný faktor pre výrobu vlákna z polymérnych roztokov v elektrostatickom tvare. (12)

5.5.1 Využitie elektrovlákňovania

Elektrovlákňovanie je použité na široké spektrum aplikácií vyžadujúcich submikronovú veľkosť vlákien, ako napr. filtrácie, separačné membrány, ochranné oblečenie a priedušné oblečenie, obvazy a skelet pre tkanivové inžinierstvo. Roztok je obvyčajne elektricky nabitý od generátora a zberač je zase uzemnený, ale je možná aj opačná polarizácia a generátor bude uzemnený a naopak zberač bude nabitý. (12, 15, 27)

Obyčajne, tieto zariadenia s jednou tryskou, sú schopné vyrobiť, za hodinu, asi 10 gramov vlákien, je to však závislé na koncentrácii polyméru a procesných podmienkach, predovšetkým na prietoku roztoku.

Trajektória z trysky začína rovným úsekom. Priemer trysky je o jeden až dva rády menší ako je priemer kapiláry z ktorej sa generuje tryska a postupne sa znižuje cestou ku zberaču.

Redukcia priemeru nastane vďaka dvom mechanizmom:

- Sila elektrostatického odpudzovania náboja v tryske má schopnosť sama rozšíriť trysku
- Odparované rozpúšťadlo samo opustí pevný materiál v tryske



Obrázok 3 Elektrosvláknovanie nanospider

Tento účinok je samo indukovaný, pretože priemer trysky zabraňuje ďalšiemu odparovaniu. Po priamom úseku je tryska podrobená úseku, v ktorom dochádza k ohnutiu a táto trajektória je neusporiadaná, postupne prechádza do špirály. Nakoniec tryska úplne zatuhne a vytvorí nanovlákná a nánosy na zberači vytvorí neusporiadané nekonečné vlákna (nanovláknennú štruktúru). Proces formovania vlákien závisí na operačných parametroch (napätí na generátore, pracovnej vzdialenosti medzi hrotom a zberačom, rýchlosťou tečenia, priemerom hrotu), ďalej vlastnosti polymérneho roztoku (relatívna molekulová hmotnosť, koncentrácia, relaxačný čas, viskozita, elektrická vodivosť, povrchové napätie a napätie pary rozpúšťadla) a vlastnosti okolia ako je teplota, vlhkosť a okolitý vzduch. (12, 15, 27)

5.5.2 Charakterizácia roztoku

Viskozita je významný faktor pre celkové vlákno z polymérnych roztokov v elektrostatickom tvare. Tvorba vlákna pri nízkych koncentráciách, zvyšuje vodivosť. Veľký nárast vodivosti bol meraný z roztokov obsahujúcich keratín, pretože SDS (sodium dodecyl sulphate), ktoré ostáva spojené s keratínom pomocou iónovej interakcie, riadi záporné náboje k proteínu. PEO je amfifilický vo vode rozpustný a nedegradibilný polymér s dobrou biokompatibilitou a nízkou toxicitou. Tento polymér sa často používa ako ideálny model pre elektrosvláknovanie, pretože elektrosvláknuje bez chýb z vodných roztokov v pomerne úzkom rozmedzí podmienok. (10)

Preskúmaním vzťahu medzi polyetylén oxidom (PEO) a keratínovou zmesou filmy sa ďalej vyvíjajú v keratínny materiál s lepšimi štrukturálnymi vlastnosťami. Morfológia, štruktúra a tepelné analýzy z keratín/ PEO filmu odhalili príslušné možnosti, keratín inhibuje PEO kryštalizáciu a PEO s keratínom sa rozrastajú a zvyšujú tepelnú stabilitu. Vylepšené štrukturálne vlastnosti keratín/ PEO zmesi umožňujú rozvoj keratínneho materiálu pre využitie ako skelet pre rast buniek, obväzov a membrán na podávanie liekov. V ďalších testoch bol použitý v zmesi s keratínom polyamid 6 (PA6), s cieľom vytvoriť materiál, ktorý by mal širokú škálu aplikácií do biomedicínskych zariadení až po filtráciu vody a tiež na výrobu textilných vlákien. (10)

Praktické využitia z keratín/ PEO nanovlákných rohoží, boli nakoniec limitované nestabilitou vo vode a aj slabými mechanickými vlastnosťami. (10)

5.6 Biomedicínske aplikácie keratínu

V poslednej dobe sa využíva keratín aj ako materiál na biomedicínske aplikácie. Vnútorne bunky keratínu napodobňujú extra celulárne matrice a biomateriály na báze keratínu demonštrujú zaujímavé bunkové schopnosti. Niektoré materiály z keratínu sa ukázali byť mitogénne a chemostatické pre rôzne bunky a vytvárajú zmeny v génovom vzorci v súlade s podporou hojenia rán. Navyše, nedávne ďalšie práce upozornili na vynikajúcu adhéziu na vlnené keratíne huby produkované lyofilizáciou vodného roztoku. Tieto výsledky ukazujú, že keratín je použiteľný ako biomateriál pre skelety na kultiváciu buniek. Slabé mechanické vlastnosti z regenerovaného keratínu brzdia ich spracovateľnosť a obmedzujú jeho možné praktické aplikácie. S inými polymérmi vykazujúcimi lepšie štrukturálne vlastnosti. Pokrok v molekulárnej charakterizácii epidermálnych keratínov a ich spojovacích proteínov tvoria základ pre identifikáciu mutácií, ktoré sú spojené s rôznymi kožnými prejavmi

u pacientov s genodermatózou. Presný fenotyp ochorenia odráža priestorovú úroveň mutovaných génov, ako aj typy a prejavy mutácií a ich dôsledky v mRNA a v proteínovej úrovni. Identifikácia špecifických mutácií v keratínných poruchách poskytuje lepší základ pre diagnostiku a rozdelenie mutácií s prognostickými dôsledkami, a vytvára tak platformu pre prenatalne testovanie a predimplantačnú genetickú diagnostiku. Presná znalosť mutácií je predpokladom pre rozvoj génovej terapie a blíží sa k potenciálnej liečbe týchto zničujúcich a v súčasnej dobe neriešiteľných chorôb. (27)

5.6.1 Priame ošetrovanie rán

Bolo vykonaných veľa výskumov na výrobu a charakterizáciu materiálov na bázy keratínu a bola preukázaná bunčná kompatibilita a biodegradácia. V súčasnosti sa už niekoľko z týchto biomateriálov využíva v modeloch na regeneráciu tkanív. (18)

Jeden z výskumov preukázal, že keratín na báze hydrogélu sa správa neuroindukčne a dokáže uľahčiť regeneráciu v okrajovej časti poškodeného nervu na modeli myši. Keď sa priložilo ku myšiemu poškodenému nervu, keratínovým gélom naplnená rúrka, slúžiaca ako neuroindukčná dočasná matrica, bolo možné vidieť určitú regeneráciu a zlepšenie funkčného využitia v porovnaní s vlastnými nervovými bunkami. Bolo preukázané, že keratínom naplnené hydrogély urýchľujú regeneráciu nervov ako o tom svedčí lepšie elektrofyziologické oživenie a zvýšenie hustoty nervového výbežku. (18)

Ranný vývoj neuromuskulárnych kontaktov viedol k funkčnému spojeniu s cieľovým svalom, ktorý podporoval zvýšený nervový vzruch myelinácie (zvýšenie rýchlosti priechodu elektrických impulzov) na šesť mesiacov. Autori týchto výskumov dospeli k záveru, že vzhľadom k výsledkom, keratíne skelety, vytvorené z ľudských vlasov, môžu uľahčiť periférnu nervovú regeneráciu a podporiť neuromuskulárne oživenie, ekvivalentné senzorickej nervovými bunkami vlastného organizmu. Keratíne hydrogély vyrobené z ľudských vlasov, boli tiež preukázané ako účinná hemostatická látka, pri smrteľnom poškodení pečene u kráľika. V porovnaní s bežne používanými Hemostatikami (prostriedok zastavujúci krvácanie) keratínový hemostatický gél zlepšil prežitie o 24 hodín a pôsobil rovnako dôležite, ako ostatné konvenčné hemostatiky z hľadiska celkovej straty krvi a šoku. Keratínový gél použitý v týchto experimentoch vytváral na mieste poranenia siete vytvárajúce trombozu (krvnú zrazeninu) a tvoril fyzické upchávky rany, ktorá pôsobila ako porézny skelet pre bunčnú infiltráciu a zrnitú blanu tkaniva. Schopnosť biomateriálov na keratínej báze uplatniť sa v klinickom prostredí je závislá od ďalšieho výskumu s cieľom objasniť me-

chanizmy, ktoré umožňujú týmto materiálom regulovať hemostázy (tj. komplexný proces, ktorý bráni stratám, pri poškodení krvných ciev) a nervovú regeneráciu. Tento komplexný výskum ukázal impozantnú úroveň aktivity, rozmanitosti a vynaliezavosti, aj keď na relatívne nízkej úrovni v porovnaní s ostatnými hlavnými biomateriálmi. (18)

Keratínové materiály majú mnoho výhod oproti konvenčným biomolekulám, vrátane unikátneho chemizmu (vyniká vysokým obsahom síry), pozoruhodnú biokompatibilitu, sklon k samo-zostavovaniu a vnútornú bunkovú činnosť. Preto je keratín možné v budúcnosti použiť k viacerým aplikáciám v biomedicíne. (18)

Keratín samostatne, alebo v kombinácii s inými biomateriálmi, ktoré boli testované na malom počte systémov, mali preukázať uskutočniteľnosť pre použitie v lekárskejších aplikáciách ako je hojenie rán, regenerácia kostí, krvácanie a oprava nervových tkanív.

Keratín získaný z ľudských vlasov, pretvorený do gélov a poréznych štruktúr bol umiestnený do biologických systémov na určenie interakcie s bunkami a tkanivami.

Všetky výskumy preukázali, že keratín sa vyznačuje vynikajúcou kompatibilitou v biologických systémoch. (14)

5.6.2 Biomateriály z nanovlákién

V nedávnej dobe bolo v oblasti medicíny vyvinuté veľké úsilie o napodobenie prírodných nanovláknenných materiálov. Je totiž určitá pravdepodobnosť, že prírodné materiály by organizmus hostiteľa nemusel odmietnuť. Navyše, elektrostaticky je možné vyrobiť materiály na báze prírodných proteínov, ktoré majú podobnú štruktúru ako nanofibrily na extra bunecnej matrici. Nanešťastie, elektrosvláknovanie z prírodných makromolekúl sa ukázalo byť nepoužiteľné, pretože často nemajú viskoelastické vlastnosti potrebné pre elektrosvláknovanie. (10)

V posledných rokoch sa z regenerovaného hodvábu vytvárajú rôzne biomateriály ako napr. filmy, huby, gély a vlákna pre biomedicínske aplikácie. Začalo sa o zmesi keratín/ fibrín hovoriť ohľadom ich potenciálnych aplikácií v tkanivovom inžinierstve, a taktiež pre odstraňovanie kovových iónov a čistenia vody. (10)

Zmesi keratín/ fibrín sú proteínovým materiálom, čiže biodegradabilný a čisto prírodný, ktorý v sebe kombinuje zaujímavé vlastnosti z keratínu s mechanickými vlastnosťami a elektrosvláknovaním hodvábu. (10)

Okrem toho by synergické efekty mohli zlepšiť niektoré vlastnosti. Bolo zistené, že filmy vyrobené z hodvábného fibrínu s keratínom zapríčinili pokles zrážania krvi v porovnaní s čistým fibrínom alebo keratínom. Pokiaľ ide o výrobu keratín/ fibrínových nanovlákien elektrostatickým zvlákňovaním, môžu obaja aj hodvábný fibrín aj keratín z vlny byť rozpustené v kyseline mravčej a zmiešané v niekoľkých pomeroch. Zmes nanovlákien bohatých na fibrín, ukazuje rozvetvenie a sploštenie morfológie vyznačujúcej sa bimodálnou diametrálnou distribúciou. Navzdory nízkej distribúcii viskozít z roztokov, nanovlákná bohaté na keratín majú diametrálne väčšiu homogénnu distribúciu s kruhovým prierezom. Môže byť patrične vysoká vodivosť, ktorá podporuje vytváranie nanovlákien. Na keratín bohaté nanovlákná sú obvykle tenšie ako vlákna bohaté na fibrín. (10)

Tieto štúdie podporujú záujem o zaradenie týchto materiálov do biomedicínálnych aplikácií a tiež čistenia vody. Riešenie tráum nervových porúch je však zložité, z dôvodu absencie autológie darcu alebo zmyslových nervov. (10)

Pre-klinické výskumy a klinické experimenty ukázali, že poškodenie nervov je možné chirurgicky opraviť dutými rúrkami použitými po porušení živého tkaniva. Výskumy na zvieratách preukázali, že oprava tkanív sa dá uľahčiť, keď sa cez mierne väčšie medzery zavedie biomateriálová výplň do rozvodnej buncenej sústavy. Tieto materiály však nie sú typicky neuroindukčné (nie sú schopné priamo posilňovať nervové tkanivo cez liečebné bunky nad klinické limity). Navyše, ich použitie často nemá za následok zodpovedajúci nervový autograft (štep pochádzajúci z rovnakého jedinca, napr. tkanivo odobrané z inej časti tela), čo je klinický štandard. (10)

Schopnosť výplne keratínového gélu, slúžiť ako neuroindukčná dočasná matrica na sprostredkovávanie lepšej funkcie využitia, v porovnaní s vlastným štepom bola skúmaná na zvieracom modeli z okrajových nervov. (17)

5.7 Keratín získaný z ľudských vlasov

Tento jav samo-zostavovania je obzvlášť viditeľný pri vysoko zostavených štruktúrach vlasového vlákna, pri správnom procese je možné dosiahnutie opakujúcej sa stavby, rozmerovosti a pórovitosti základnej bázy keratínneho materiálu. Okrem toho, keratínové materiály vychádzajúce z vlny a ľudských vlasov preukazujú, že bunky sú autentické ako leucín- asparágová kyselina- valín (LDV) a kyseliny glutámovej- asparágové kyseliny serínové (EDS) majú autentické reziduá, ktoré sú schopné pórovitého prepojenia. Spolu tieto vlastnosti vytvárajú troj- dimenzionálnu maticu, umožňujúcu mobilné pripojenie, infiltra-

ciu a množenie buniek. Rovnako ako ostatné vlákna, aj keratín prispieva k účasti na niektorých funkciách, ktoré sprevádzajú fungovanie buniek. Bolo vytvorených veľa výrobkov a charakteristík keratínných produktov ako napr. filmy, huby, skelety a vlákna. V mnohých prípadoch, tieto keratíne materiály preukázali excelentnú biokompatibilitu. (9)

Len čistý keratín na prípravu filmu nestačí, je príliš krehký pre praktické využitie. Prídavok glycerolu spôsobí, že výsledok je priehľadný, silný, flexibilný a biodegradabilný film. Ako veľa iných materiálov, aj využitie keratínu je limitované jeho slabými mechanickými vlastnosťami. Preto boli pokusy pridať ku keratínu chitosan, pre zlepšenie mechanických vlastností. Okrem toho, že film chitosan-keratín má preukázateľné antibakteriálne vlastnosti, ukázalo sa, že slúži aj ako dobrý bunecný substrát. Biologická aktivita keratínového filmu sa tým tiež zvýšila. Hodvábne vlákna sú tiež jedným z prírodných polymérov, ktorý zaujme svojou biokompatibilitou a bioodbúrateľnosťou. (9)

Tieto zmesi filmov ukázali vylepšené protienzymatické vlastnosti a zvýšenú biokompatibilitu v porovnaní s čistými hodvábnymi vláknami alebo keratínom. Pravdepodobne v dôsledku zvýšeného povrchového napätia zmesi, sa vytvárajú konformačné transformácie proteínov. V konečnom dôsledku, povaha a sila týchto interakcií a znalosť rozkladu väzieb umožňujú navrhovanie matric pre uvoľňovanie aktívnych látok, ktoré sa danú využiť pre budúce biomedicínske aplikácie. Gélový biomateriál vytvorený z proteínu z ľudských vlasov, môže byť odpoveďou na regeneráciu nervov. (9)

Výsledky naznačujú, že biomateriály pochádzajúce z keratínu z ľudských vlasov stimulujú nervy a majú výsledky porovnateľné s autograftom pri použití v poškodenom nerve. Chirurgická liečba nervových porúch alebo medzery väčšie ako 2 cm predstavujú významný klinický problém. Mnoho výskumov preukázalo, že okrajové nervy regenerujúce sa cez rúrky môžu byť zlepšené plnivom z biomateriálov. (9)

Medzi takéto plnivá patrí aj extracelulárna matrica proteínov ako kolagén, fibrín a laminin, niektoré prirodzene sa vyskytujúce polysacharidy ako alginát, chitosan a kyselina hyalurónová a tiež syntetické polyméry. (4)

5.8 Mokré zvlákňovanie

Mokré zvlákňovanie je ďalšou z techník používanou na formovanie vlákna. Tradične sa využíva pre vytváranie syntetických vlákien v textilnom priemysle, ale táto technika bola už použitá aj na výrobu vlákna z biomateriálu. Táto metóda spočíva v pretláčaní náterové-

ho roztoku cez zvlákňovače do koagulačnej kúpele a následné ťahanie/ napínanie až k podpore vyrovnania polymérneho reťazca vlákna. (18)

Fyzické obmedzenie keratínnych materiálov je rušivé pri výrobe čistých vlákien. Zatiaľ sa tieto problémy dajú vyriešiť zmesou syntetických a prírodných polymérov, ktoré vylepšujú vlastnosti materiálu. (18)

V ďalšom výskume sa vedci zamerali na zlepšenie formovacej schopnosti vlákna z vodných roztokov keratínu použitím polyvinylalkoholu (PVA). PVA pracoval na zvýšení viskozity zvlákňovanej tekutiny, ktorá umožnila vytvoriť vlákna s obsahom keratínu v rozmedzí 13-46 %. Vzhľadom na krehkosť vlákien s vysokým podielom keratínu, maximálny obsah keratínu pre dostatočnú formáciu vlákna bol stanovený na 30 %. (18)

Táto kombinácia keratínu a PVA sa ukázala ako výhodná, z hľadiska mechanickej pevnosti, vode odolnosti a adsorpcii toxických látok. (18)

Vlákna z keratínu/PVA budú mať široký záber použitia ako absorbenty pre toxické látky, ako napr. ťažké kovové ióny a plyny formaldehydu, tiež je možné ich využiť na nové materiály, na báze keratínu, ktoré bude možné aplikovať ako hygienické tkaniny. (18)

Keratín extrahovaný z kuracieho peria a následne zmiešaný s biomodifikovanou celulózou bol použitý k výrobe vlákien, ktoré budú charakteristické lepšími sorpčnými vlastnosťami, vyššou hygroskopičnosťou, a menším uhlom zmáčania ako čisté celulózové vlákna. (18)

Hoci pri spojení keratínu s celulózovými vláknami klesli mechanicke vlastnosti, je stále ešte možné využiť túto zmes na výrobu kompozitných vláknitých materiálov. Okrem toho, celulózovo/ keratínové vlákna vykazujú lepšiu biodegradáciu ako vlákna celulózové. (18)

5.9 Fyzikálne interakcie vlákno/polymér

Fyzikálne interakcie vlákno/ polymér boli pozorované z pohľadu podmienok spracovania kompozitu. Fyzikálne interakcie, vyskytujúce sa v tavenine, odrážajú zmenu kryštalizácie pri ochladení z taveniny. Taktiež sa interakcie polymér/ vlákno prejavujú aj v pevnom stave ako je napr. zmena priľnavosti polyméru na vlákna. Keďže chemická povaha polymérov a vlákna ostáva konštantná, dochádza k adsorbovaniu vlákien taveninou pri spracovaní a najmä po následnom ochladení. Silné interakcie medzi vláknom a polymérom ukazujú, že polyetylén je vláknami z peria zosilnený. (19)

Kompozity vystužené krátkymi vláknami sú vyrobené z vlákien, získaných z peria hydiny a polyetylénu s rôznou kryštalinitou. (19)

5.10 PMMA plnený keratínom

PMMA je polymér ľahko využiteľný v mnohých oblastiach, čo dokladajú aj početné výskumy. PMMA je možné upravovať grafitom, gumovými časticami, uhlíkovými nanotrubicami, diamantovými vláknami a tiež vláknami karbidu kremíka, okrem toho je samozrejme možné ho plniť aj syntetickými vláknami. Avšak, aj napriek tomu, že samotný PMMA má široké možnosti uplatnenia, po naplnení keratínovými vláknami sa upravujú elastické vlastnosti PMMA. Je to spôsobené najmä prirodzenými vlastnosťami proteínového vlákna. Je všeobecne známym faktom, že mnoho druhov proteínov sa dá označiť za tzv. „smart polyméry“, čiže sa prispôbia ich sekundárne štruktúry podľa funkčných a životných potrieb. Preto sú kompozity zložené zo syntetických vlákien s keratínom schopné vytvoriť výrobok s veľmi špecifickými vlastnosťami. (7)

5.11 Látky, používané v textilnom priemysle a ich vplyv na keratínové vlákna

Súčasnú ekologickú požiadavku nútia textilný priemysel k používaniu ekologických a zdravotne nezávadných farbív. Momentálne už zakázané látky ako aromatické amíny (napr. benzidín) sa však často používajú aj napriek zákazu. (20)

Vlna bola vždy považovaná za ekologické vlákno, ktoré je priateľské voči človeku. Avšak, vlákna farbené s benzidín azofarbivom nespĺňajú požiadavky na ekologickosť. Benzidínové farbivá patria do skupiny karcinogénnych aromatických amínov. Tieto amíny boli definované ako tzv. amíny MAK III A1 (Maximal Arbeitsplatz Konzentration), napr. benzidín, β -naftylamín a MAK III A2 amíny (napr. o-tolidín). (20)

Niekoľko európskych krajín prijalo rozhodnutie, o zákaze prítomnosti amínov MAK v bežne používaných textilných výrobkoch. Európska únia by mala prijať všeobecnú rezolúciu o zákaze používania týchto látok v textilnom priemysle. (20)

Použitie nebezpečných látok nie je len problémom ekologickým a zdravotným, ale tiež viditeľne poškodzuje vlákna keratínu, ktorý sa nachádza vo farbenej vlně. (20)

Tieto zmeny je možné pozorovať Ramanovou spektroskopiou, ktorá sa ukázala ako užitočná metóda pri sledovaní konformačných zmien v bielkovinách. Jednou z výhod v oblasti

biochémie je, že ako techniky rozptylu intenzity svetla sú úmerné zmenám v molekulárnej polarizácii vyvolanej vibráciami. Zmeny na frekvenciách a intenzitách Ramanovho vedenia sú zjavné na príslušných konformačných zmenách polypeptidového reťazca. (20)

Keratín nachádzajúci sa vo vlne, získanej z poľských oviec merino je chránený proteolytickým enzýmom. Bolo preukázané, že prostredie v ktorom sa vlna nachádza, má veľký vplyv na štruktúru keratínnych vlákien. V rovnakej závislosti tiež záleží na typu pufru, ktorý sa použije, a ktorý je schopný meniť štruktúru keratínnych vlákien. Samozrejme, že každý z použitých pufrov má iný vplyv na zmeny v štruktúre vlákna. Zmeny v štruktúre vlny a keratínu sa vyhodnocujú pomocou infračervenej spektroskopie a Ramanovej spektroskopie. Typ použitého pufru ovplyvňuje najmä spôsob, akým enzým pracuje. (21)

5.12 Odstraňovanie ťažkých kovov

Nano-porézne keratínne vlákno je účinné pri odstraňovaní ťažkých kovov z roztokov. Biosorpcia ťažkých kovov z roztokov je závislá najmä na pH roztoku, dobe kontaktu, rozlohe a taktiež teplote. K základným vlastnostiam keratínu patrí húževnatosť, veľká plocha povrchu, a taktiež má široký rozsah pH. Alkalické ultrazvukové ošetrenie viedlo k mnohonásobnému zvýšeniu príjmu kovov. Výskumy dokonca preukázali, že keratínne vlákno je schopné slúžiť ako biosorbent na niekoľko cyklov. (22)

Odstránenie ťažkých kovov, z pitnej a úžitkovej vody, je predmetom výskumu najmä v oboroch ako je baníctvo, výroba a vytváranie roztokov, ktoré obsahujú ťažké kovy, ktoré je nutné pred vypustením upraviť na bezpečnú hladinu. Konvenčné metódy na odstránenie týchto kovov sú koagulácie, chelačné a iónové výmeny a ďalšie. (22)

Tieto technológie majú základný problém v následnom odstránení kalov a sú tiež náročné na financie a bezpečnostné opatrenia. Je možné použiť prírodné látky, ako huby, riasy a baktérie, ktoré v sebe ťažké kovy zhlukujú a akoby uzatvárajú vo vnútri buniek. Keratínne vlákno preukázalo dobrú kapacitu pre čistenie medi, olova, chrómu, ortuti a uránu, ktoré majú nízke koncentrácie kontaminátu. Široká stabilita a vysoká pevnosť v ťahu ho robí opakovane použiteľným pre široký obsah pH a lepšiu absorpciu. Aj keď je zložitejšie znížiť veľkosť častíc kovu, zvyšuje sa teda plocha keratínu a tým sa vystavujú väčšie povrchové skupiny zodpovedné za sorpciu, čo v konečnom dôsledku zvyšuje zachytávanie kovov. Adsorpcia ťažkých kovov, ako je meď a olovo sa zlepšuje s teplotou. (22)

5.13 Použitie PVA s keratínom

PVA vlákna sú rozpustné vo vode. PVA/keratín vlákna sú z časti rozpustné vo vode, pretože S-sulfo keratín, rovnako ako PVA je rozpustný vo vode. Tepelné spracovanie sa používa k rozpusteniu a zmršťovaniu PVA vlákien. Najvýznamnejšou zmenou, pri tepelnom ošetrení, je však zvýšenie kryštalinity PVA prostredníctvom odstránenia zvyškov vody a vzniku nových vodíkových väzieb medzi molekulami. Výsledky ukázali, že tepelné ošetrenie je účinnejšie pre PVA/keratín vlákna ako pre čistý PVA. Avšak, tepelné spracovávanie po dobu dlhšiu ako 10 minút zmenil farbu PVA/keratín vlákna z bielej na žltú, z dôvodu tepelného rozkladu S-sulfo keratínu. Kombináciou keratínu s PVA sa zlepšili mechanické vlastnosti ako nepremokavosť a adsorpcia pre toxické látky. PVA vlákno je možné použiť na rôzne priemyselné aplikácie ako napr. laná, hadice, vystužené dopravníkové pásy, pretože má vysokú pevnosť. Je predpoklad, že v kombinácii PVA s keratínom, bude možné rovnaké spektrum použitia, ako sorbenty ťažkých kovov a plynného formaldehydu. (23)

5.14 Ďalšie možnosti využitia keratínu

Bola vyvinutá metóda pre zachovanie archeologického podmáčaného dreva pomocou keratínu z vtáčieho peria. Keratín z peria je rozpustný proteín s nižšou molekulovou hmotnosťou a obsahom cystínu, než vlna alebo srst'. Získaný keratín bol rozpustený pomocou hydroxidu sodného z kačacieho, kuracieho a husacieho peria. (24)

Princíp je nasledovný, keratín z vtáčieho peria sa impregnuje do archeologického podmáčaného dreva s postupným nárastom koncentrácie hydrolyzovaného peria v roztoku od 10 % do 40 %. Výhoda spočíva najmä v zachovaní rozmerovej stability dreva, pretože keratín z peria sa vyznačuje vyššou kryštalinitou a anti-alkalickými štruktúrami. Na rozdiel od náterov, používaných doteraz. (24)

Podmáčané drevo nájdené na archeologických náleziskách bolo napadnuté mikroorganizmami a ponorené vo vode po dlhý čas. To ovplyvňuje najmä chemické zloženie a tiež fyzikálne vlastnosti napadnutého dreva. Po vykopaní si podmáčané drevo udržiava svoj pôvodný vzhľad, lebo póry dreva sú naplnené vodou a podporujú tým mechanickú pevnosť bunkovej steny. Keď sa však vysuší, dôjde k zrúteniu štruktúry, preto je nutné behom sušenia drevo natierať impregnačnými látkami, práve z keratínu, ktoré tejto deštrukcii zabráni. (24)

PRAKTICKÁ ČASŤ

6 PRÍPRAVA KERATÍNOVÉHO HYDROLYZÁTU

Príprava keratínového hydrolyzátu si vyžaduje širší proces za sebou nasledujúcich prác.

6.1 Úprava vlny

Použitým vstupným materiálom bola ovčia vlna, ktorá sa ďalej spracovávala.

Vlna sa najskôr vyperie vo vlažnej vode. Následne sa s umývacím prostriedkom opäť preperie. Prepiera sa vodou tak dlho, až sa odstráni všetok prací prostriedok.



Obrázok 4 Pranie surovej vlny vo vlažnej vode

Následne sa odtuční enzýmom Lipex 100T. Pri odtučňovaní sa pristupuje v pomere vlna-voda 1:50. Teplota pri odtučňovaní by sa mala pohybovať v rozmedzí 38- 42°C. Odtučňovanie vlny prebieha po dobu 24 hodín a prídavok enzýmu je 1 % vstážené na hmotnosť suchej vlny. Pred pridaním enzýmu je nutné upraviť pH na hodnotu 8,

pomocou 5M NaOH. V priebehu odtučňovania sa zmes niekoľkokrát premieša. Po ukončení procesu sa zmes opäť premyje vodou a vysuší sa v horko vzdušnej sušiarni pri teplote 101-105°C.

Odtučnená vlna sa pomelie v nožovom mlyne s veľkosťou ôk sita 1 mm.



Obrázok 5 Sušenie vypranej vlny v sušiarni

6.2 Rozklad vlny

6.2.1 1.stupeň

Vopred navážených 400 g vlny sa vloží do bavlneného povlaku a vloží sa do práčky. Následne sa zaleje 8 l destilovanej vody izbovej teploty, ku ktorým sa pridá 48 g KOH. Týmto vznikne 0,6% roztok. Následne sa všetko hydrolyzuje po dobu 48 hodín, kde vlna v povlaku spolu s roztokom prejde 6 hodinami v práčke, pričom vždy sa mieša 30 minút a 30 minút sa nechá odstáť. Teplota po dobu miešania aj státia je 90°C. Ďalších 42 hodín hydrolyzuje roztok s vlnou v sušiarni pri 90°C.

Po ukončení procesu sa zmení pH na 9.

6.2.2 2. stupeň

Pridá sa 20 g Savinasa 6.0T. Následne sa všetko opäť 24 hodín hydrolyzuje spôsobom 6 hodín práčky, z čoho 30 minút miešania a zasa 30 minút státia avšak, pri teplote 60°C.

Po vybratí povlaku z práčky a zliatí roztoku po praní sa kvapalina filtruje cez 16 vrstiev PA tkaniny (priemer oka je 150 μm). Roztok sa odstredí pri 4000ot/min a zahusťuje sa pri 60°C na vákuovej odparke. Sušenie prebieha pri 60°C v horuko vzdušnej sušiarni. Následne sa takto získaný vysušený hydrolyzát v trecích miskách rozdrví a následne zosype do jednej nádoby, ktorá sa vloží do exikátora.



Obrázok 6 Zahustenie vo vákuovej odparke

6.3 Mikrochemické stanovenie dusíku - upravený postup Micro – Kjeldahlova metóda AOAC 960.52

K navážke vzorku asi 0,2 g sa pridá 5,6 ml kyseliny sírovej a 20 ml 0,02N HCl. Pridá sa tableta katalyzátoru a dá sa mineralizovať pri 480°C asi 1 - 1,5 hodiny. Po mineralizácii sa nechá vychladnúť. Následne sa zriedi malým množstvom vody a po rozpustení pevných častíc sa preleje do 50 ml odmernej banky a doplní sa po rysku.

Do Parnas – Wagnerovej destilačnej aparatúry odpipetuje sa 25 ml vzorku a pridá sa 20 ml roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}$. Zberáme do 15 ml kyseliny boritej a destilujeme 20 minút od varu. Pridá sa niekoľko kvapiek indikátora a titruje sa 0,02N HCl do ružového zafarbenia.

$$\%N = \frac{[ml\ HCl * normalita * 14,007 * 100 * 2]}{mg\ vzorku}$$

Vzorový výpočet stanovenia dusíku :

$$\begin{aligned} \%N &= \frac{[ml\ HCl * normalita * 14,007 * 100 * 2]}{mg\ vzorku} \\ &= \frac{[40,3 * 0,02 * 14,007 * 100 * 2]}{202} = 11,1779\% \end{aligned}$$

6.4 Stanovenie obsahu síry zrážaním roztokom BaCl_2 AOAC

955.48

Do Kjeldahlovy banky sa naváži 1g vzorku. Následne sa pridá 50 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej. Zmes varíme nad kahanom 2 hodiny a každých 15 minút sa pridáva 3 ml 30% peroxidu vodíka (po kvapkách).

Po mineralizácii sa roztok ochladí, preleje do 200 ml odmernej banky a doplní destilovanou vodou po rysku. Roztok sa potom prefiltruje do 600 ml kádinky cez stredne hustý filter a zahreje k varu. Za stáleho miešania sa postupne pridáva 120 ml horúceho roztoku 10% BaCl_2 . Zmes sa minútu intenzívne mieša a potom varí ďalšiu hodinu. Zmes sa nechá po dobu 24 hodín odležať v digestore a vzniknutá zrazenina sa potom prefiltruje cez hustý filtračný papier. Zrazenina sa premýva horúcou destilovanou vodou pokým nie sú odstránené všetky chloridy (skúška filtrátu dusičnanom strieborným). Filtračný papier so zrazeninou sa vysuší pri 103°C a potom sa opatrne spopolní v žihacom kelímku (vysušenom a zváženom) nad kahanom.

Popol sa ďalej žíha 2 hodiny v muflovej peci pri 800°C , a po ochladení v exikátore sa kelímok zváži.

Výpočet stanovení obsahu síry:

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{m \cdot 0,412 \cdot 100}{n} = \frac{0,2571 \cdot 0,412 \cdot 100}{1,0566} = 10,025 \%$$

$$c(\text{S}) = \frac{M(\text{S})}{M(\text{SO}_4^{2-})} * c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{32,06}{96,056} * 10,025 = 3,34 \%$$

$c(\text{SO}_4^{2-})$ - množství síranov v %

m – hmotnosť zrazeniny BaSO_4 v g

n – navážka vzorku na stanovenie v g

0,412 – prepočítavací faktor na prepočet BaSO_4 na SO_4^{2-}

$c(\text{S})$ – množství síry v %

$M(\text{S})$ – molárna hmotnosť síry 32,06 g/mol

$M(\text{SO}_4^{2-})$ – molárna hmotnosť síranov 96,056 g/mol

6.5 Stanovenie vlhkosti

Stanovenie vlhkosti prebiehalo v troch rôznych navažovačkách, kedy sa navážil približne 1 g hydrolyzátu a ten sa v sušiarňi nechal sušiť, pri teplote 103°C . A následne sa vysušený hydrolyzáat vážil po ochladení v exikátore, a z výpočtu sme dostali percentuálny podiel vlhkosti.

Vzorový výpočet:

$$v = \frac{B-C}{B-A} * 100 = \frac{108,8139-108,8059}{108,8139-108,7094} * 100 = 7,6555 \%$$

6.6 Stanovenie popola

Po navážení približne 1 g hydrolyzátu a 1 g vlny vždy po dvoch vzorkách. Vzorky sa nechali nad kahanom vyžíhať v žihacích kelímkách a keď už boli vzorky vyžíhané, tak boli vložené do muflovej pece. Vzorky v kelímkoch sa nechali v exikátore schladnúť, potom sa zvážili a vypočítalo sa percentuálne stanovenie popola u vlny, aj u hydrolyzátu.

Vzorový výpočet:

$$p = \frac{m_p}{n} * 100 = \frac{0,1938}{1,0710} * 100 = 19,0952 \%$$

Percentuálne vyššie množstvo popola obsahujú vzorky hydrolyzátu. Naproti tomu vzorky surovej vlny obsahujú len okolo 1 % popola.

Tabuľka 1 Percentuálne stanovenie dusíku, popola, síry a vlhkosti

Stanovenie	Percentuálne stanovenie (%)	
	Keratínový hydrolyzáť	Surová vlna
Dusík	11,42	12,56
Popol	17,66	1,29
Síra	-	3,34
Vlhkosť	7,96	-

6.7 Miešanie polyméru s keratínovým hydrolyzátom (KH) v hnetači Brabender

Objem hnetača je 45 ml, čo po prepočte na hmotnosť polyméru s hustotou okolo $0,9 \text{ g/cm}^3$ vytvorilo hmotnosť 40,5 g. Polyetylén sa plnil 5 a 10 % keratínneho hydrolyzátu (KH).

V hnetači Brabender sme miešali PE s KH pri teplote 180°C , pri 23 otáčkach a miešanie trvalo 8 minút pre oba PE, ako pre Liten BB10 tak pre Bralen RB 2-62.

Liten BB10 + 5% KH = 2g KH + 38,5g Liten BB10

Liten BB10 + 10% KH = 4g KH + 36,5g Liten BB10

Bralen RB 2-62 + 5% KH = 2g KH + 38,5g Bralen RB 2-62

Bralen RB 2-62 + 10% KH = 4g KH + 36,5g Bralen RB 2-62

7 DATASHEETY

Priemerné hodnoty vlastností z niekoľkých meraní vykonané na štandardných vstrekovacích skúšobných telesách pripravených v súlade s ČSN EN ISO 1872-2.

Tabuľka 2 Datasheety

Meraná jednotka	Jednotky/ podmienky merania	Liten BB10	Bralen RB 2-62	Použitá norma
ITT (190 °C /2.16 kg)	g/10 min	0,10	2	ISO 1133
Hustota	kg/m ³	942	918	ISO 1183
Pevnosť v ťahu pri pretrhnutí	MPa	20	12	ISO 527-1,2
Teplota mäkugia podľa Vicata	°C	118	95	ISO 306
Tvrdosť Shore D	-	57	46	ISO 868

Liten BB10 je kopolymér s širokou distribúciou molekulových hmotností a základných aditív. Je možné ho využiť pre vyfukovanie nádob do objemu 200 litrov a tiež pre vytlačovanie dosák, profilov a trubiek pre netlakové aplikácie.

BRALEN RB 2-62 je viacúčelový typ nízko hustotného polyetylénu, je určený na vyfukovanie malých nádob (do 2000 ml), extrúziu rúrok malých priemerov, dosiek, profilov. Taktiež je vhodný na vstrekovanie a napeňovanie. Bralen RB 2-62 je možné použiť na výrobu hračiek, taktiež výrobky, ktoré prichádzajú do styku s potravinami, a aj na výrobu výrobkov, použiteľných vo farmaceutickom priemysle. (32,33)

8 PRÍPRAVA VZORKOU

Lisovanie je tvarovanie materiálu vo forme účinkom tlaku pri normálnej alebo zvýšenej teplote. Materiál je sypký či vo forme tabliet. Rozlišujeme lisovanie vysokotlaké a nízkotlaké (pod 3,5 MPa). Konečným útvarom sú lisované výrobky a tiež polotovary – výlisky. Fixácia lisovaného tvaru môže byť:

– chemická – sieťovacia reakcia – vulkanizácia – reaktoplasty

– fyzikálna – ochladením pod T_f .

Prepočítavanie objemu formu na hmotnosť materiálu:

$$V = a^2 * v = 12,5^2 * 0,2 = 31,25 \text{ cm}^2$$

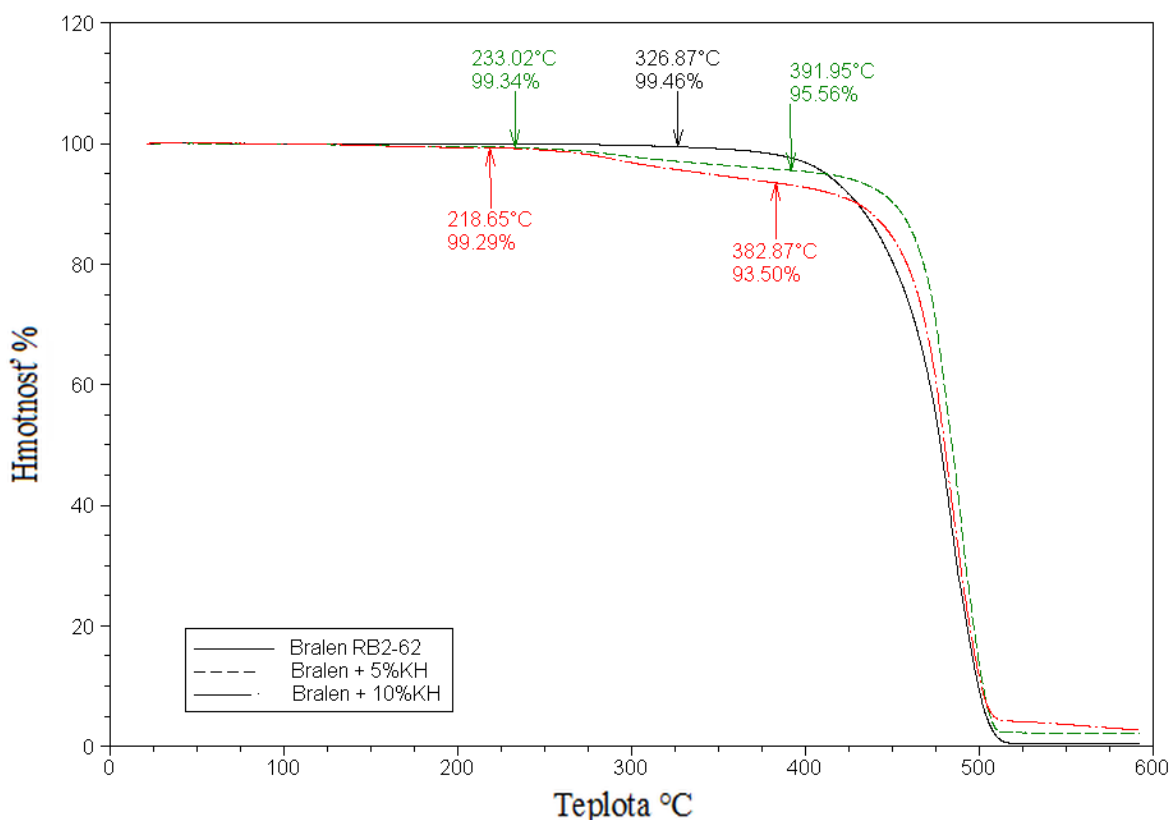
$$m = \rho * V = 31,25 * 0,9 = 28,1 \text{ g}$$

Tabuľka 3 Optimálny režim lisovania dosky

	Bralen RB 2-62			Liten BB10		
	Čistý RB 2-62	RB 2-62 + 5% KH	RB 2-62 +10% KH	Čistý BB10	BB10 + 5% KH	BB10 + 10% KH
Teplota (°C)	180	180	180	180	180	180
Navážka (g)	29	29,9	29,7	29,7	29,8	31,2
Predpisovanie (min)	9	14	13,5	7,5	14	14
Zalisovanie (min)	4	6	6	4	4	4
Chladenie (min)	7	7	7	7	6	6,5

9 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA

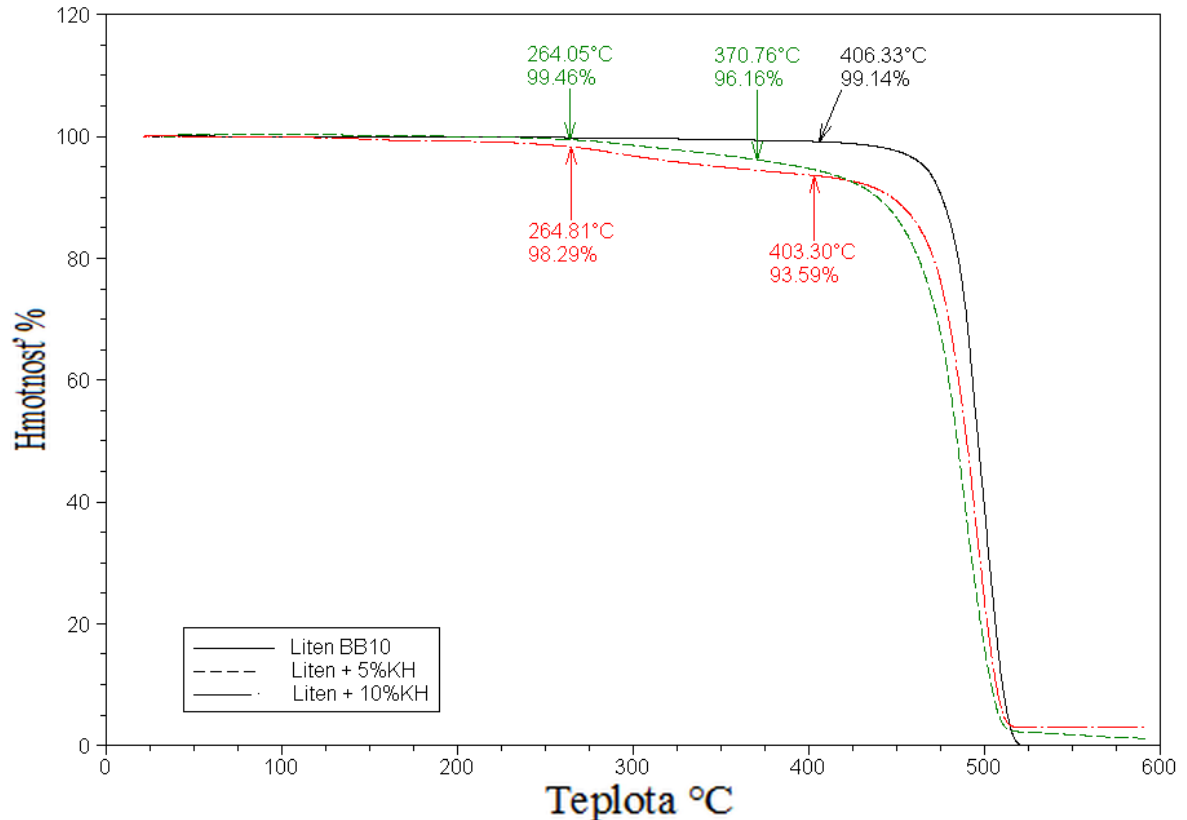
Princípom termogravimetrickej analýzy (TGA) je meranie hmotnostných zmien navážky vzorku pri kontinuálnom tepelnom zaťažovaní, teda pochody, pri ktorých dochádza k zmenám fyzikálnych a chemických vlastností skúmaného vzorku. Výsledkom merania je termogravimetrická krivka, ktorá uvádza okamžitú hmotnosť vzorku v závislosti na teplote a čase. Teplota ohrevu pri termogravimetrickej analýze je $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, rozsah teplôt od $25-600^{\circ}\text{C}$ a meranie prebiehalo v inertnej atmosfére, kde bol prietok dusíku $40\text{ ml}/\text{min}$.



Obrázok 7 TGA Bralen

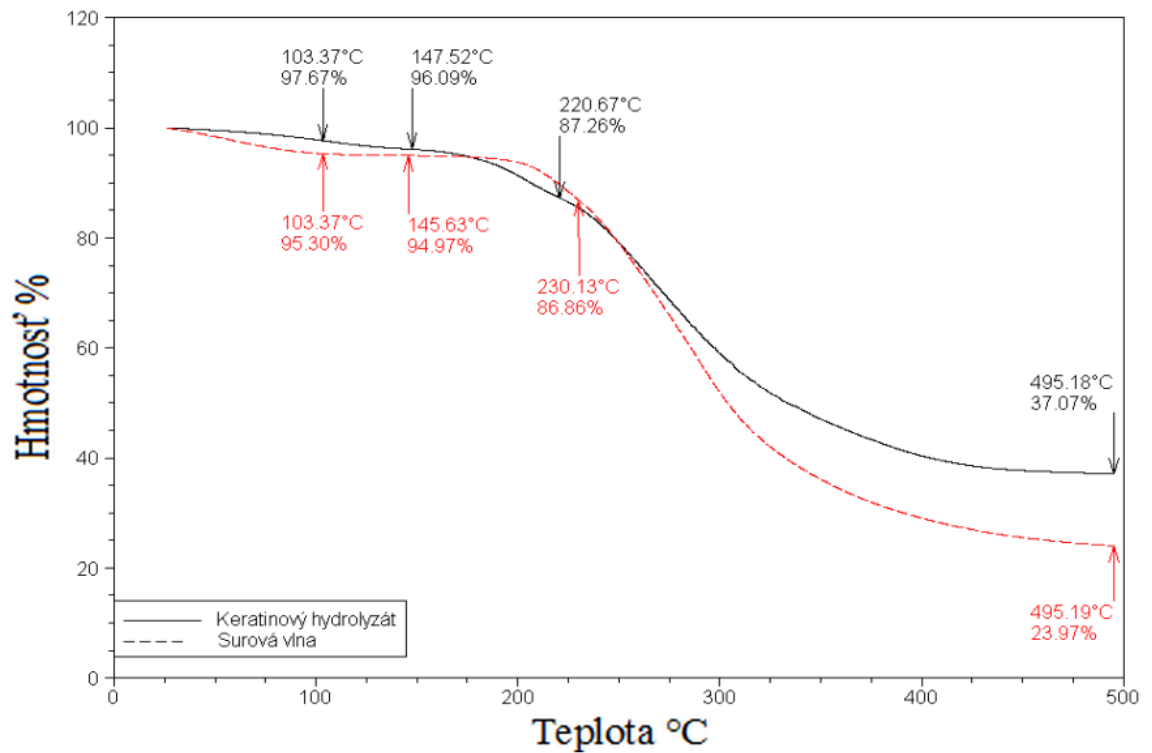
Bralen RB 2-62 čistý, Bralen RB 2-62 + 5 % keratínového hydrolyzátu (KH), aj Bralen RB 2-62 + 10 % keratínového hydrolyzátu (KH) majú takmer totožné krivky TGA. Pri teplote $233,02^{\circ}\text{C}$ začína ubúdať hmotnosti materiálu pre Bralen RB 2-62 plnený 5 % keratínového hydrolyzátu, a degradácia začína pri teplote $391,95^{\circ}\text{C}$. Pri tejto teplote je aj menej nameraného materiálu, len $95,56\%$, zatiaľ čo na začiatku bolo po odparení vody $99,34\%$ materiálu. Bralen RB 2-62 s 10 % KH začína ubúdať pri $218,65^{\circ}\text{C}$ a vtedy je ešte $99,29\%$ materiálu. Avšak pri začiatku degradácie, ktorá nastane pri $382,87^{\circ}\text{C}$, je len $93,50\%$ materiálu. Čistý Bralen RB 2-62 začína degradovať pri teplote $326,87^{\circ}\text{C}$ čo je približne stredná hodnota medzi počiatkom topenia a degradáciou Bralenu s 5 % aj 10 % KH. A je ho pri tejto

teplote 99,46 %. Vyplyva z grafu, že čistý bralen RB 2-62 má nižšiu teplotu degradácie, než oba kompozity s prímiesou keratinového hydrolyzátu.



Obrázok 8 TGA Liten

Krivky pre Liten BB10 čistý, Liten BB10 + 5 % keratinového hydrolyzátu (KH), aj Liten BB10 + 10 % keratinového hydrolyzátu (KH) majú veľmi podobný priebeh TGA. Čistý Liten BB10 začína degradovať pri teplote 406,33°C a pri hmotnosti 99,14 %, čo je vyššia teplota degradácie než vykazujú obe zmesi s plnivom z keratinového hydrolyzátu, lebo Liten BB10 s 5 % KH degraduje pri teplote 370,76°C a pri hmotnosť 96,16% a Liten BB10 s 10% KH degraduje pri teplote 403,30°C a hmotnosti 93,59%. Hmotnosť začína ubúdať pri 264°C pre obe zmesi.



Obrázok 9 TGA keratinový hydrolyzát a surová vlna

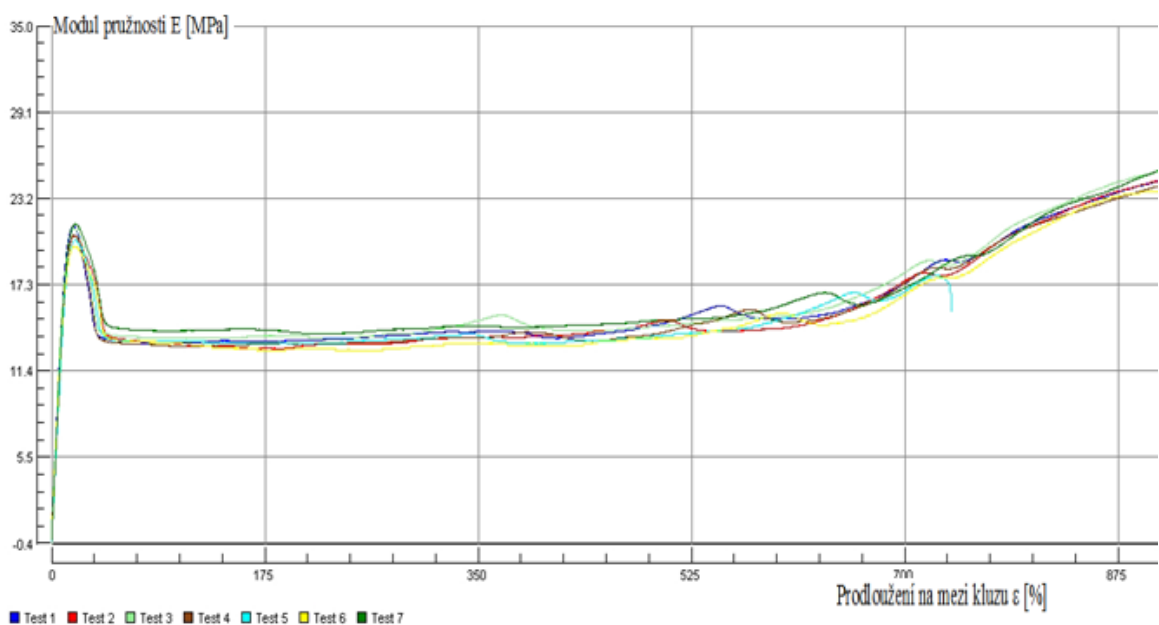
V poslednom grafe vidíme dva materiály, surovú vlnu a keratinový hydrolyzát. Počiatky degradácie sa líšia, kde je pre surovú vlnu 230,13°C, je pre keratinový hydrolyzát 220,67°C. Topenie nastáva pre keratinový hydrolyzát pri 147,52°C a pri hmotnosti 96,06 % a pre surovú vlnu je to 145,63°C a pri hmotnosti 94,97 %. Počiatočné teploty sú pri uvoľnení vlhkosti totožné pre obe zmesi a to 103,37°C a hmotnosti 97,67 % pre keratinový hydrolyzát a pre surovú vlnu je to 95,30 %.

10 ŤAHOVÉ SKÚŠKY

Ťahové skúšky boli vykonané podľa danej normy na prístroji Testometric. Ku skúške boli použité lisované vysekané telieska, vzor telieska 5A. Rýchlosť namáhania vzorkou bola 100 mm/min. Všetky postupy boli vykonané podľa normy ČSN EN ISO 527-2.

Tabuľka 4 Ťahové skúšky pre Liten BB10 čistý

Liten BB10 čistý			
Číslo vzorku:	Napätie na medzi klzu σ_e (MPa)	Predĺženie na medzi klzu ϵ (%)	Modul pružnosti E (MPa)
1.	182,957	19,108	20,630
2.	181,868	19,120	21,144
3.	184,001	19,864	20,667
4.	177,105	19,680	20,335
5.	183,108	19,500	21,292
Priemer	182	19	20,8
Minimum	177,11	19,108	20,335
Maximum	184,00	19,864	21,292
Smerodajná odchýlka	3	0	0,4



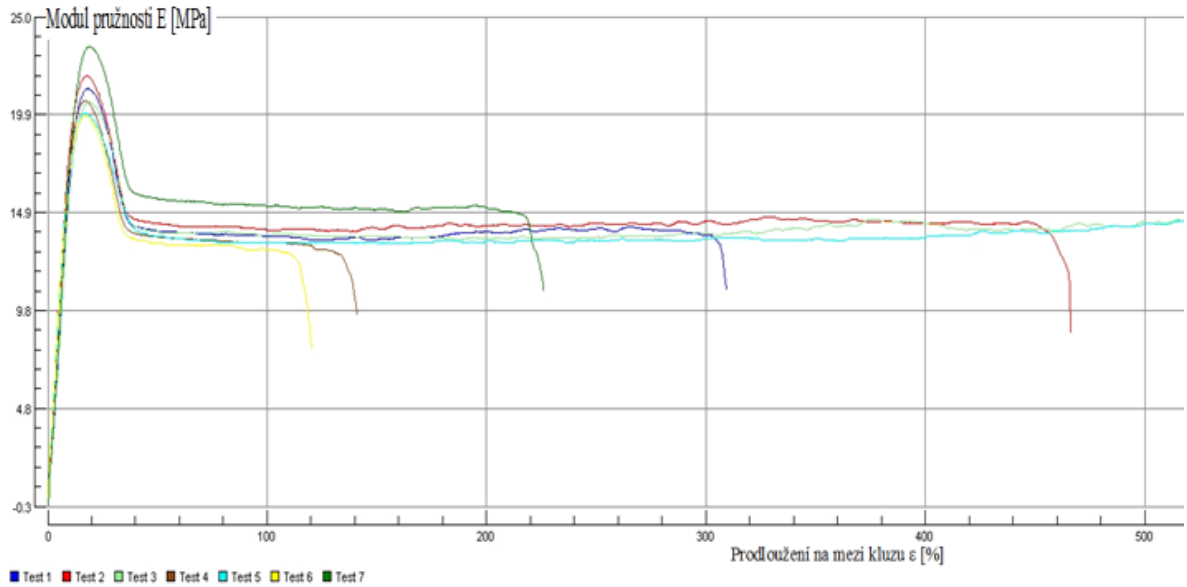
Obrázok 10 Liten BB10 čistý

Tabuľka 5 Ťahové skúšky pre Liten BB10 + 5 % keratínového hydrolyzátu

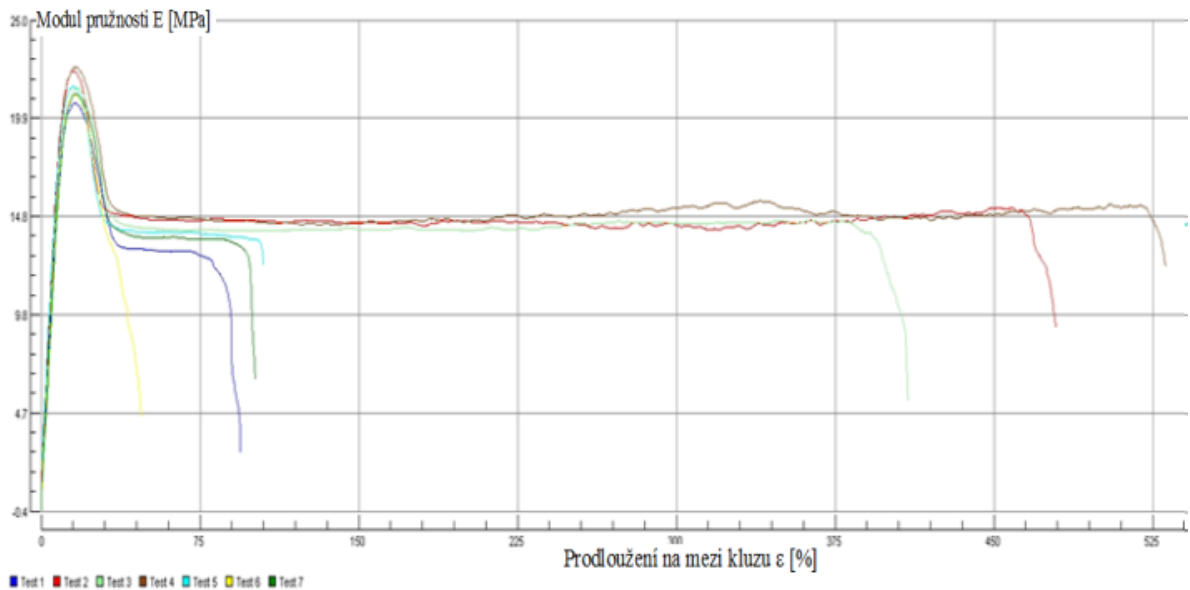
Liten BB10 + 5 % keratínového hydrolyzátu			
Číslo vzorku:	Napätie na medzi klzu σ_e (MPa)	Predĺženie na medzi klzu ϵ (%)	Modul pružnosti E (MPa)
1.	192,386	18,356	21,294
2.	203,583	17,380	20,570
3.	195,644	18,920	20,665
4.	196,926	17,572	19,997
5.	202,842	17,588	19,877
Priemer	198	18	20,5
Minimum	192,39	17,380	19,877
Maximum	203,58	18,920	21,294
Smerodajná odchýlka	5	1	0,6

Tabuľka 6 Ťahové skúšky pre Liten BB10 + 10 % keratínového hydrolyzátu

LLDPE BB10 + 10 % keratínového hydrolyzátu			
Číslo vzorku:	Napätie na medzi klzu σ_e (MPa)	Predĺženie na medzi klzu ϵ (%)	Modul pružnosti E (MPa)
1.	203,474	15,864	20,680
2.	235,846	15,276	21,501
3.	219,414	16,620	21,542
4.	219,061	15,864	21,143
5.	204,979	16,636	21,164
Priemer	217	16	21,2
Minimum	203,47	15,276	20,680
Maximum	219,41	16,636	21,542
Smerodajná odchýlka	13	1	0,3



Obrázok 11 Liten BB10 + 5 % keratínového hydrolyzátu



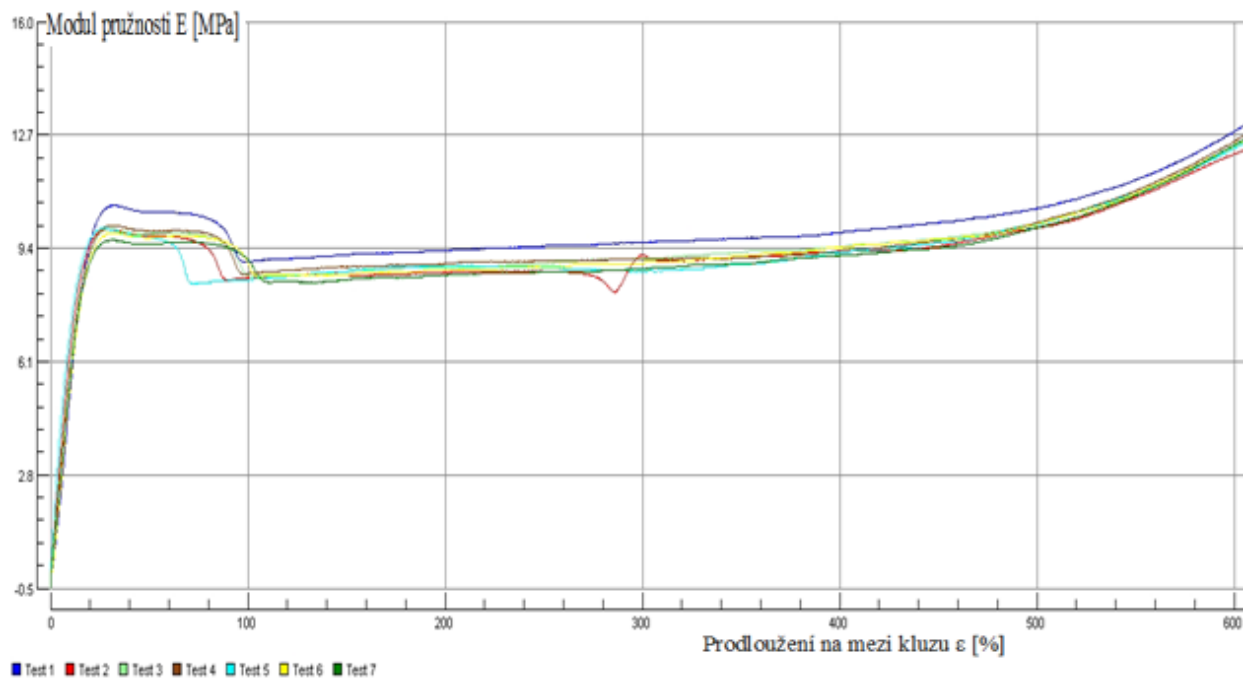
Obrázok 12 Liten BB10 + 10 % keratínového hydrolyzátu

Ťahovými skúškami sme zisťovali napätie na medzi klzu, predĺženie na medzi klzu a modul pružnosti, na vzorkách čistého Liten BB10, Liten BB10 s 5 % keratínového hydrolyzátu (KH) a Liten BB10 s 10 % keratínového hydrolyzátu (KH). V napätí na medzi klzu vykázal najvyššiu hodnotu Liten BB10 s prímiesou 10 % keratínového hydrolyzátu a to 217 MPa. Naopak čistý Liten BB10 mal najnižšiu hodnotu 182 MPa a Liten BB10

s 5% prímiesou keratínového hydrolyzátu vykázal hodnotu 198 MPa. Poradie hodnôt pri meraní module pružnosti bolo, Liten BB10 s 10 % KH, nameralo 21,2 MPa, čistý Liten BB10 mal 20,8 MPa a Liten BB10 s 5% KH 20,5 MPa. Naopak, na meraní predĺženia na medzi klzu najvyššie hodnoty dosiahol čistý Liten BB10 a to 19 %, naopak najnižšiu hodnotu vykázal Liten BB10 s 10 % KH, 16 %. Liten BB10 s 5 % KH malo namerané 18% predĺženie na medzi klzu.

Tabuľka 7 Ťahové skúšky pre čistý Bralen RB 2-62

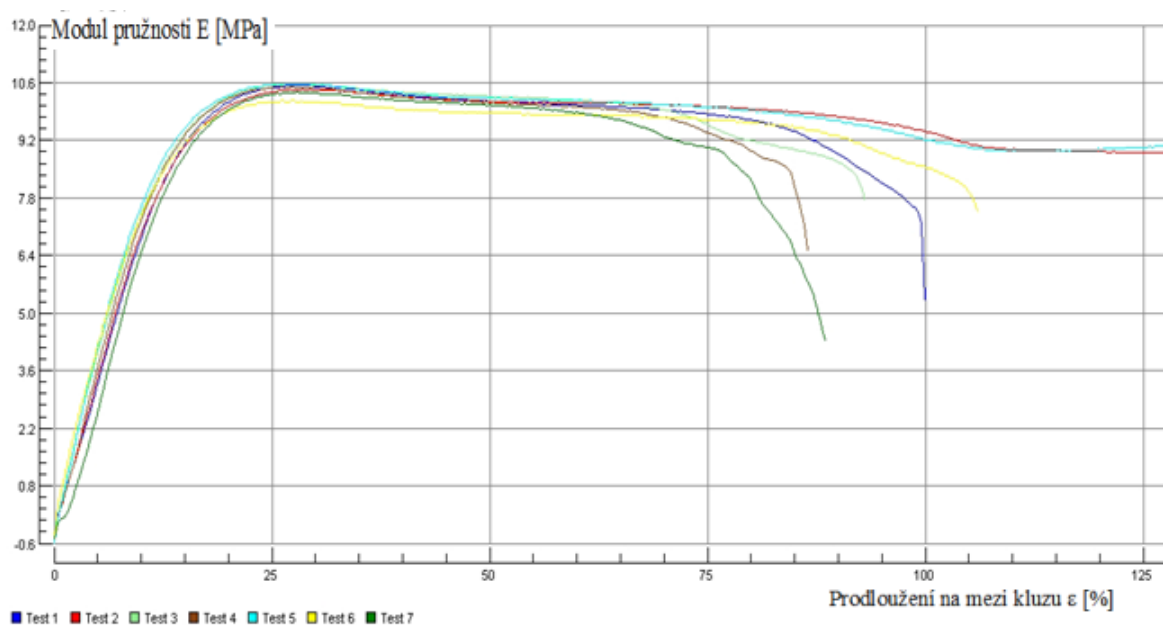
Bralen RB 2-62 čistý			
Číslo vzorku:	Napätie na medzi klzu σ_e (MPa)	Predĺženie na medzi klzu ϵ (%)	Modul pružnosti E (MPa)
1.	65,433	32,660	9,961
2.	65,679	32,064	9,964
3.	67,691	31,684	9,982
4.	66,133	31,892	9,854
5.	64,646	31,344	9,650
Priemer	65,9	32	9,88
Minimum	64,65	31,344	9,650
Maximum	67,69	32,660	9,982
Smerodajná odchýlka	1,1	1	0,10



Obrázok 13 Bralen RB 2-62 čistý

Tabuľka 8 Ťahové skúšky pre Bralen RB 2-62 s 5 % keratínového hydrolyzátu

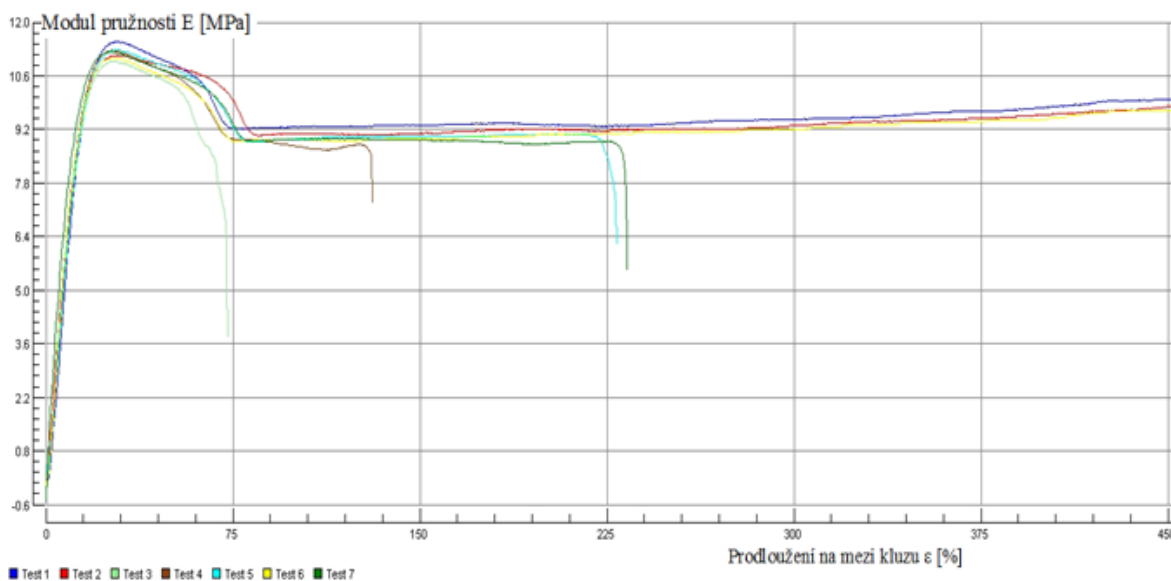
Bralen RB 2-62 + 5 % keratínového hydrolyzátu			
Číslo vzorku:	Napätie na medzi klzu σ_e (MPa)	Predĺženie na medzi klzu ϵ (%)	Modul pružnosti E (MPa)
1.	78,616	27,880	10,534
2.	82,319	27,088	10,436
3.	84,784	27,068	10,571
4.	82,255	27,860	10,502
5.	82,799	26,684	10,571
Priemer	82,2	27	10,5
Minimum	78,62	26,684	10,436
Maximum	84,784	27,880	10,571
Smerodajná odchýlka	2,2	1	0,1



Obrázok 14 Bralen RB 2-62 + 5 % keratínového hydrolyzátu

Tabuľka 9 Ťahové skúšky pre Bralen RB 2-62 s 10 % keratínového hydrolyzátu

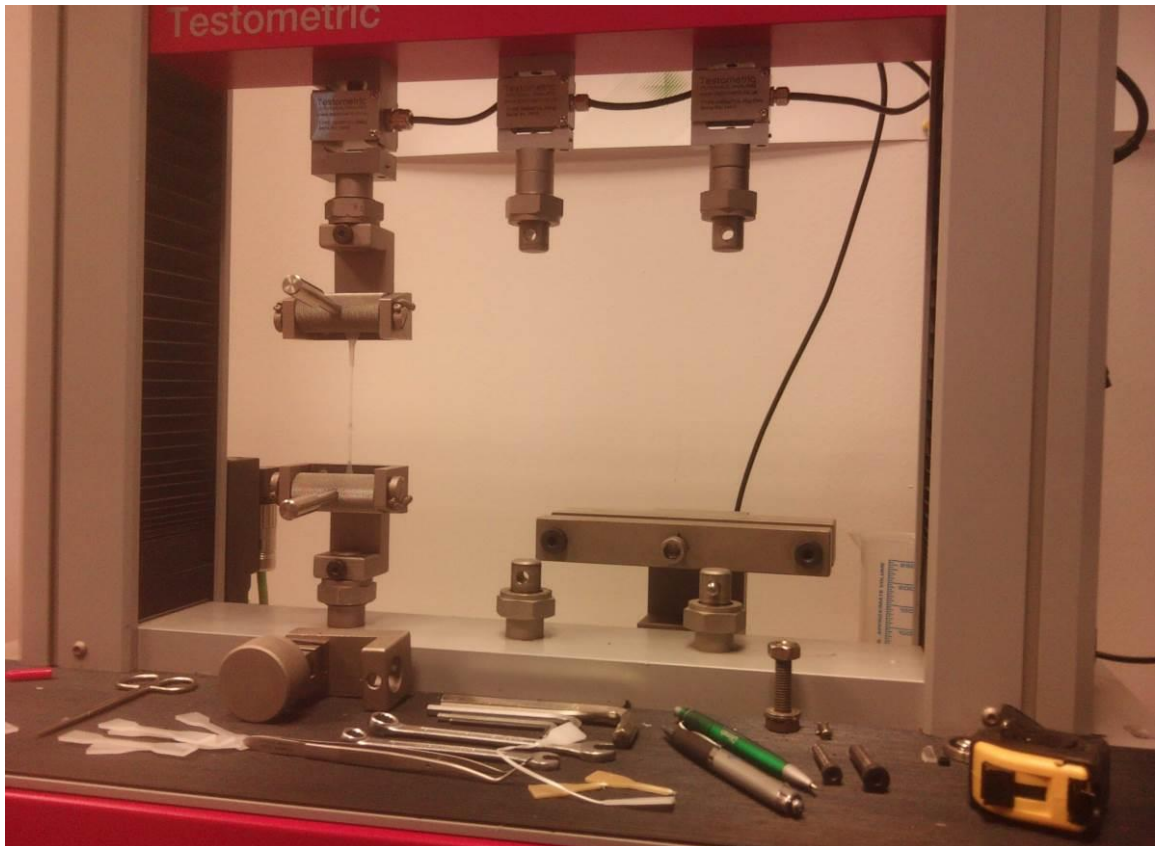
Bralen RB 2-62 + 10% keratínového hydrolyzátu			
Číslo vzorku:	Napätie na medzi klzu σ_e (MPa)	Predĺženie na medzi klzu ε (%)	Modul pružnosti E (MPa)
1.	82,202	27,360	11,134
2.	82,990	27,260	11,265
3.	82,550	27,276	11,284
4.	83,615	27,256	11,077
5.	81,584	26,116	11,233
Priemer	82,6	27	11,2
Minimum	81,58	26,116	11,077
Maximum	83,62	27,360	11,284
Smerodajná odchýlka	0,8	1	0,1



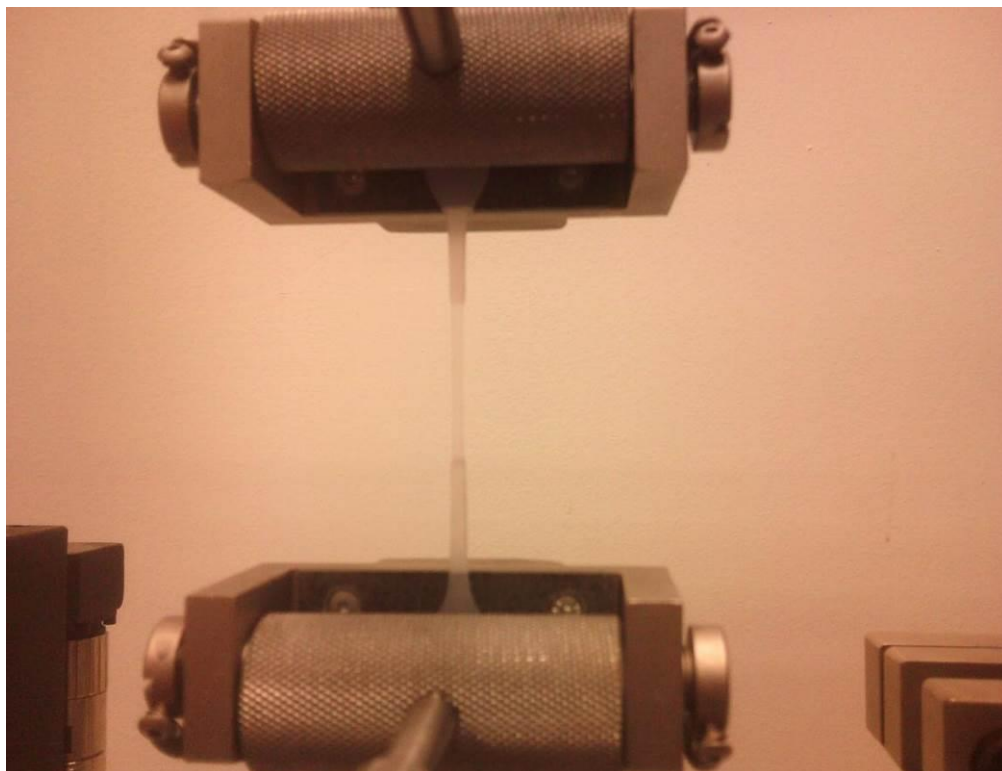
Obrázok 15 Bralen RB 2-62 + 10 % keratínového hydrolyzátu

Ťahovými skúškami vzoriek bralenu RB 2-62 sme ťahovými skúškami zisťovali napätie na medzi klzu, predĺženie na medzi klzu a modul pružnosti, na vzorkách čistého Bralenu RB 2-62, Bralenu RB 2-62 s 5 % keratínového hydrolyzátu (KH) a Bralenu RB 2-62 s 10 % keratínového hydrolyzátu (KH). V napätí na medzi klzu vykázal najvyššiu hodnotu Bralen RB 2-62 s prímiesou 10 % KH a to 82,6 MPa. Podobnú hodnotu nameralo aj pri Bralene RB 2-62 s 5 % KH, naopak najnižšiu hodnotu vykázal čistý Bralen RB 2-62 a to 65,9 MPa

. Predĺženie na medzi klzu nameralo najvyššiu hodnotu pre čistý Bralen RB 2-62, 32 %. Pre Braleny RB 2-62 s prímiesou 5 a 10 % keratínového hydrolyzátu bolo nameraných 27 % pre oba kompozity. Modul pružnosti vykázal nasledovné hodnoty pre čistý Bralen RB 2-62 to bolo 9,88 MPa, pre Bralen RB 2-62 s 5 % KH hodnota 10,5 MPa a pre Bralen RB 2-62 s 10 % KH to bolo 11,2 MPa.



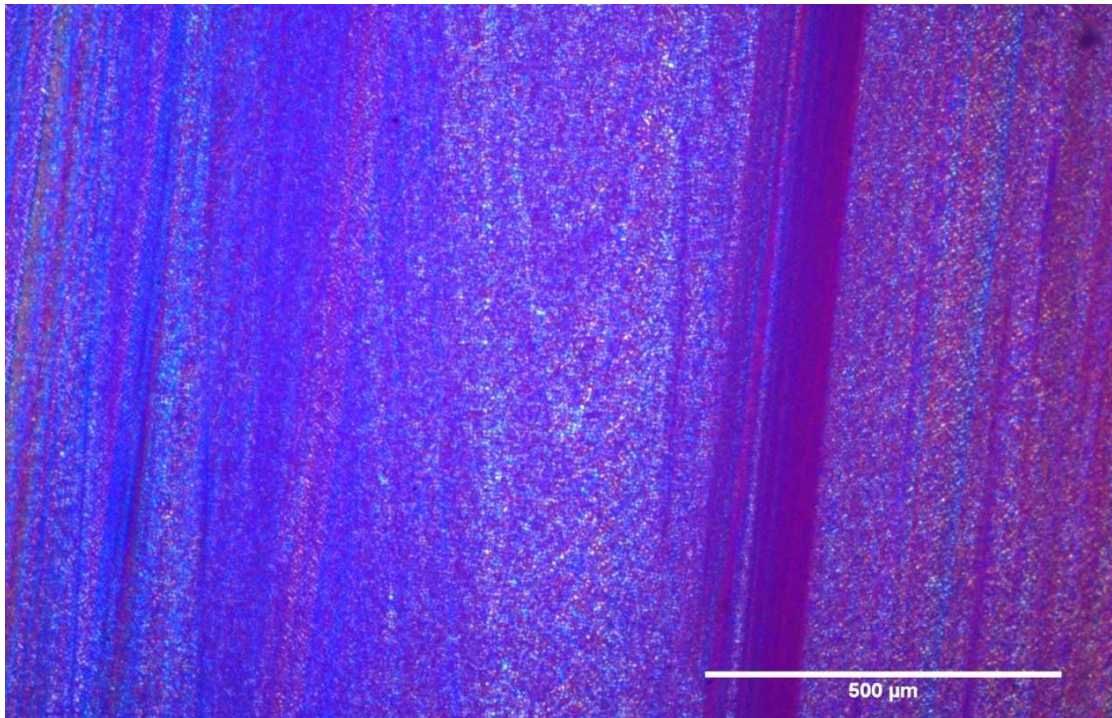
Obrázok 16 Prístroj Testometric s upnutým vzorkom



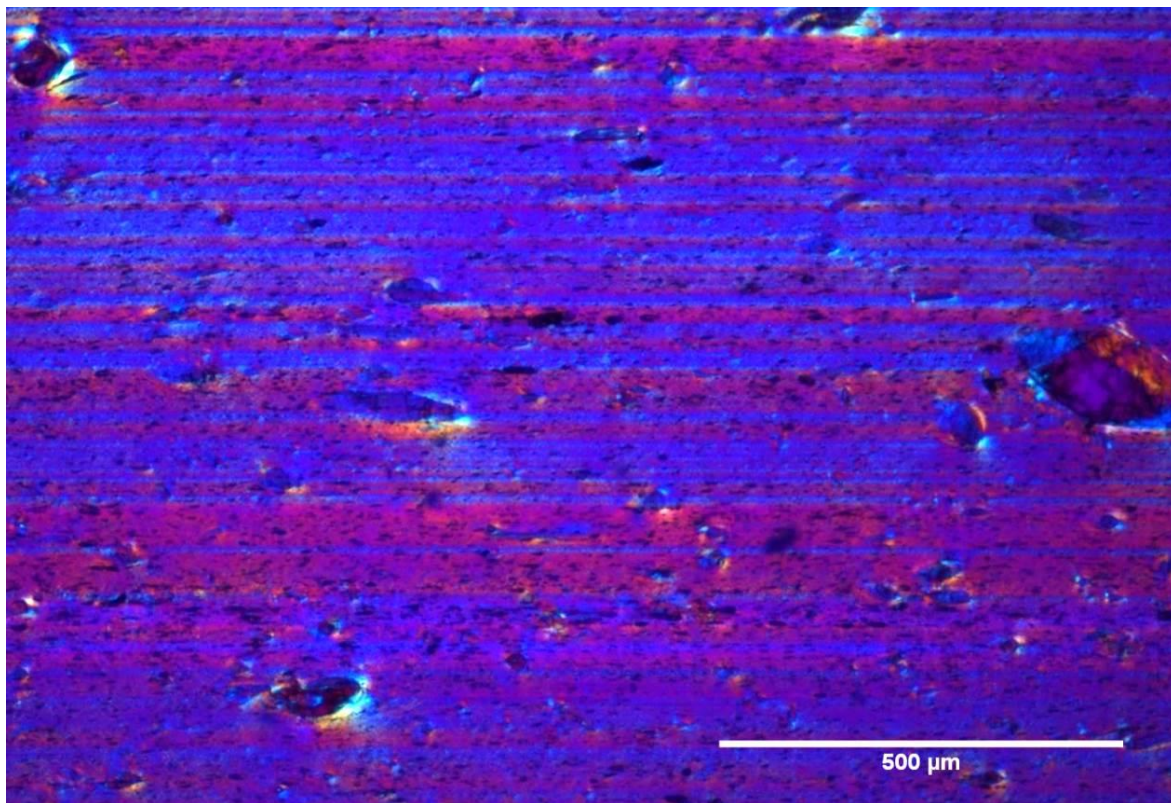
Obrázok 17 Vzorka na ťahové skúšky upnutá do čeľustí

11 MIKROSKOPICKÁ ANALÝZA

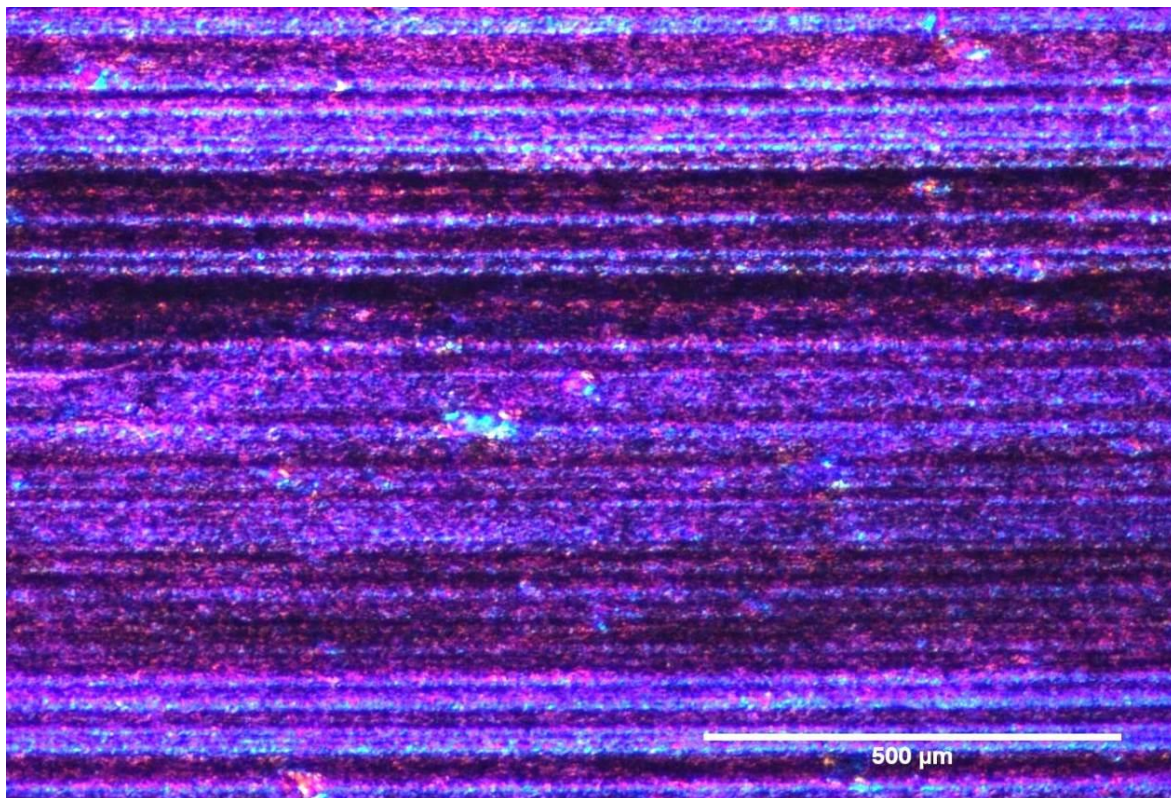
Snímky na mikroskope sa fotili v meradle zväčšenia 40, 100 a 200. Po zobrazení na snímkach je zjavné, že ani v prípade kryštalického polyméru nie sú viditeľné sférolity, čo môže byť spôsobené niekoľkými faktormi, napr. aj teplotou chladenia počas lisovacieho procesu. Každopádne je jasne viditeľná mikrokryštalická štruktúra materiálov.



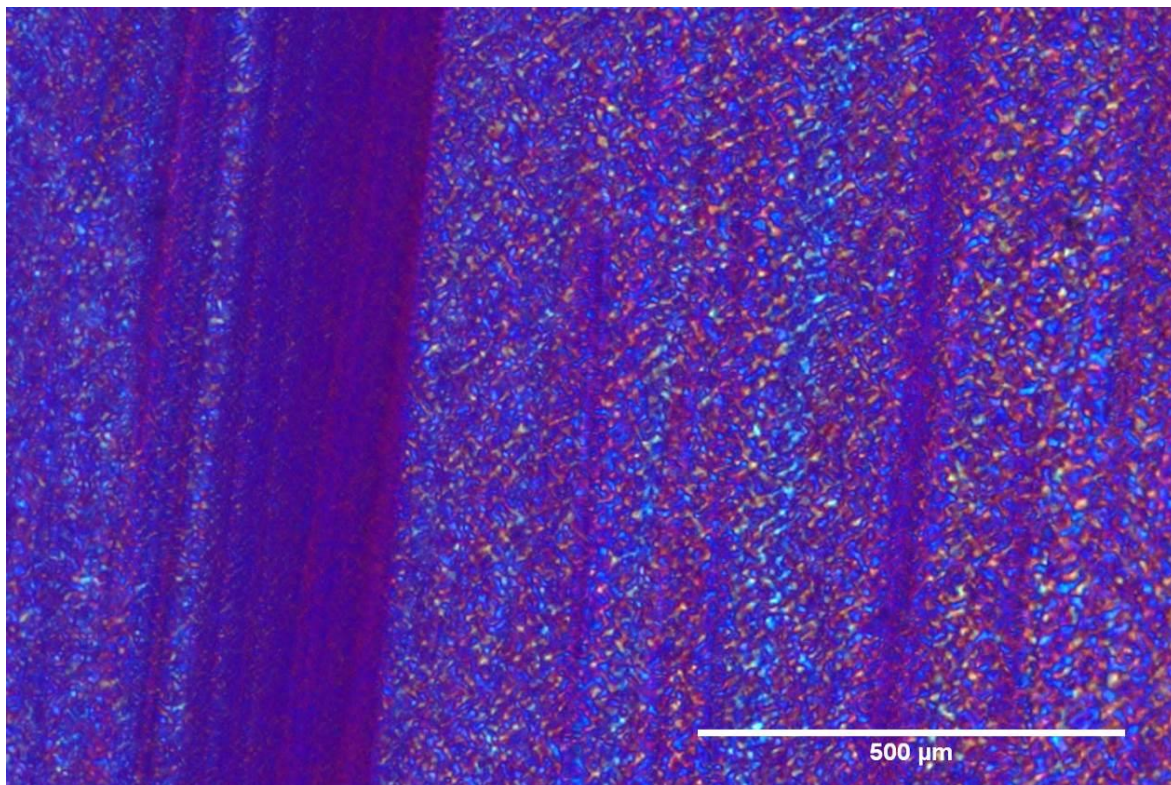
Obrázok 18 Bralen RB 2-62 pri zväčšení 40x



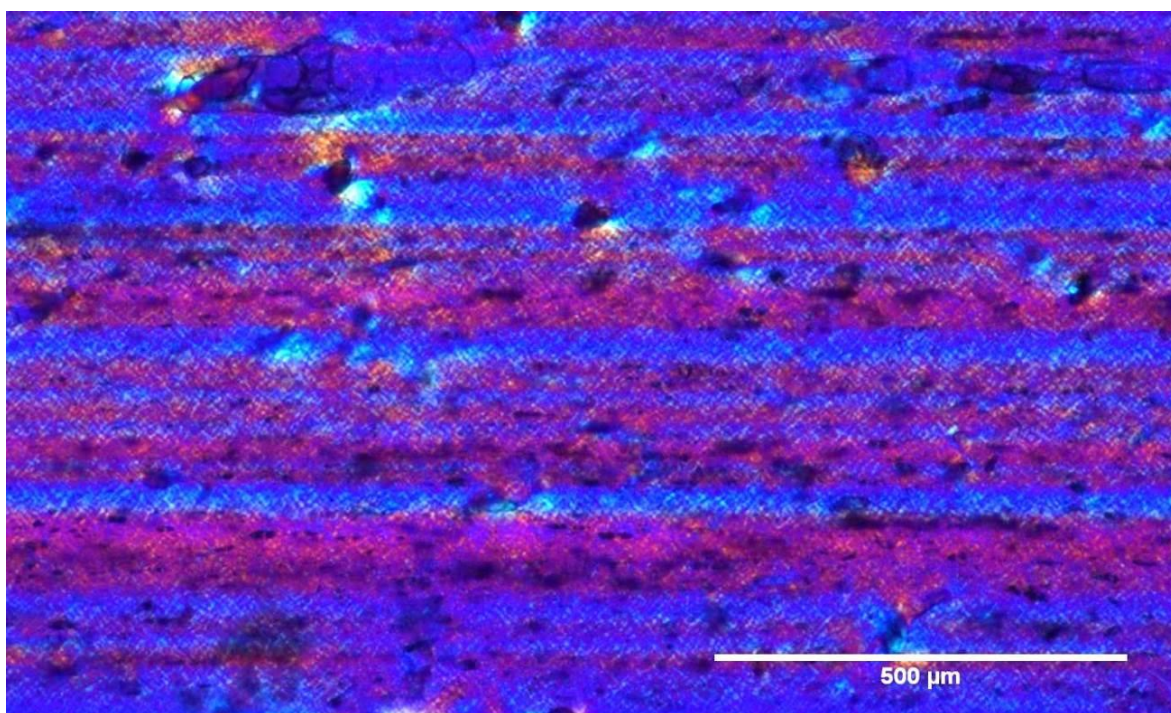
Obrázok 19 Bralen RB 2-62 + 5% KH pri zväčšení 40x



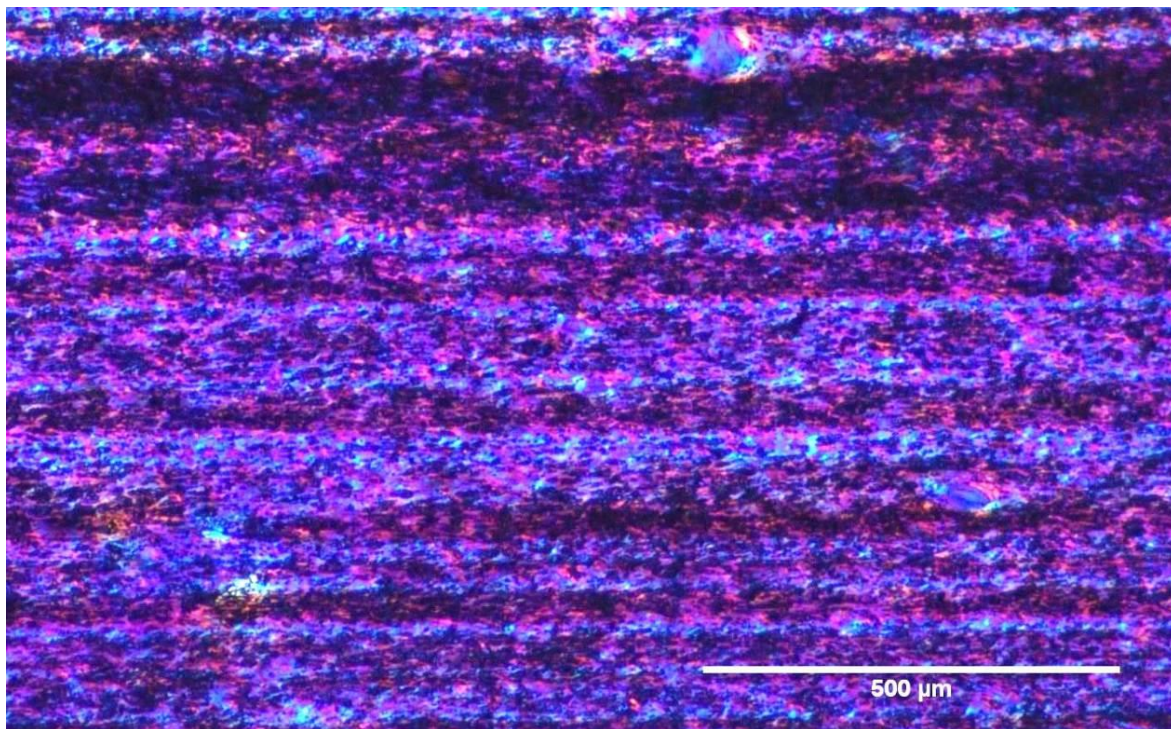
Obrázok 20 Bralen RB 2-62 + 10% KH pri zväčšení 40x



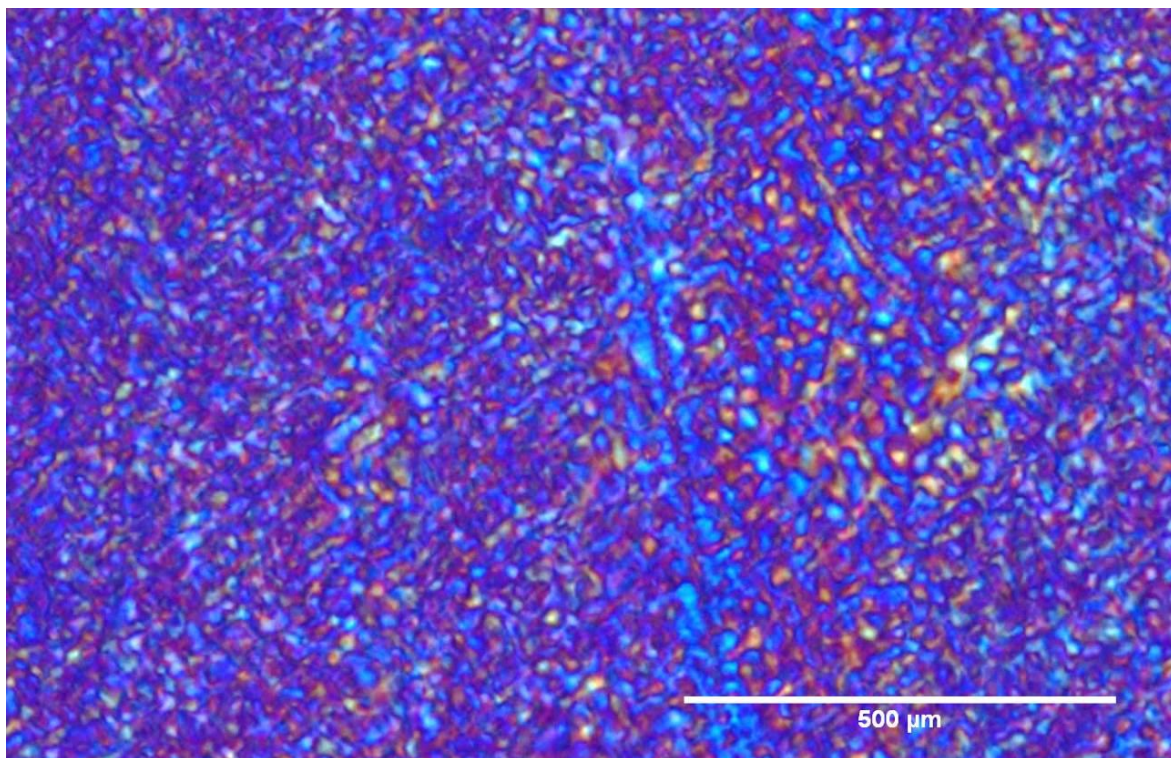
Obrázok 21 Bralen RB 2-62 pri zväčšení 100x



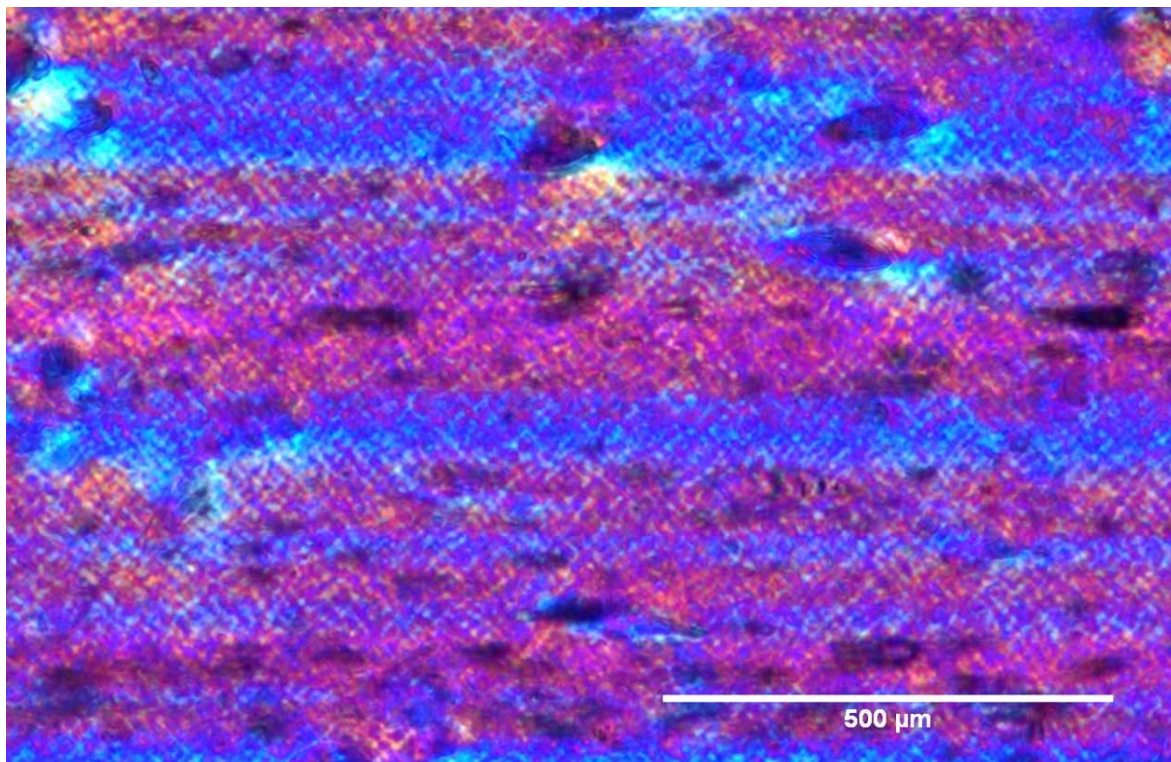
Obrázok 22 Bralen RB 2-62 + 5 % KH pri zväčšení 100x



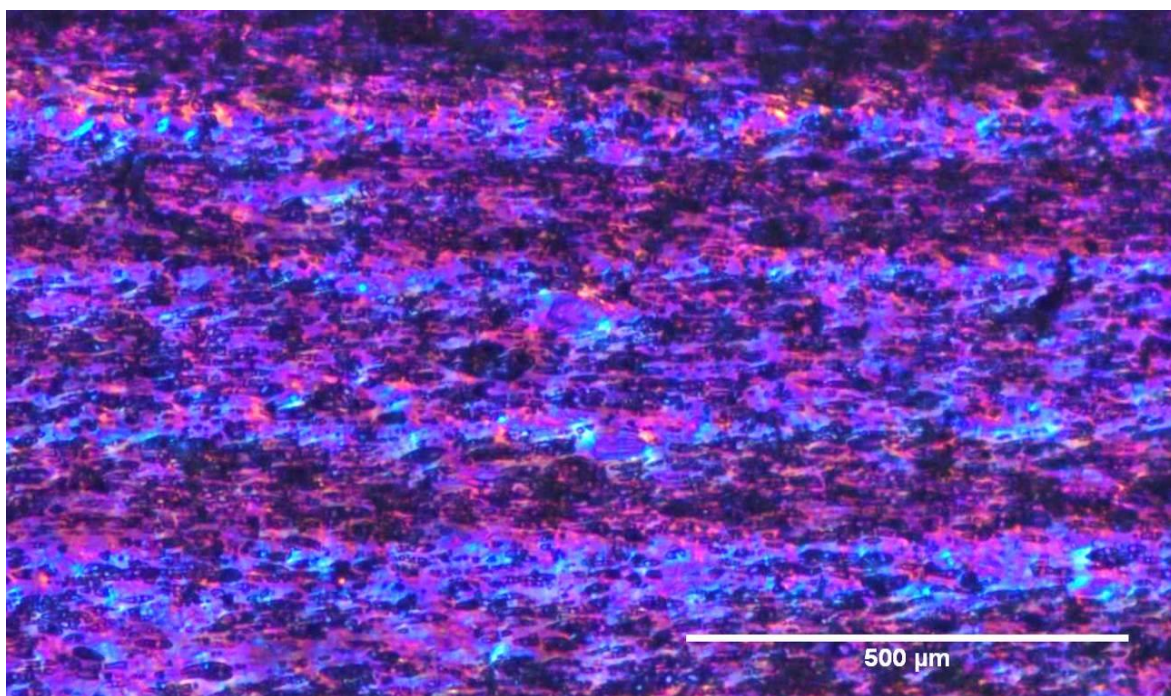
Obrázok 23 Bralen RB 2-62 + 10 % KH pri zväčšení 100x



Obrázok 24 Bralen RB 2-62 pri zväčšení 200x

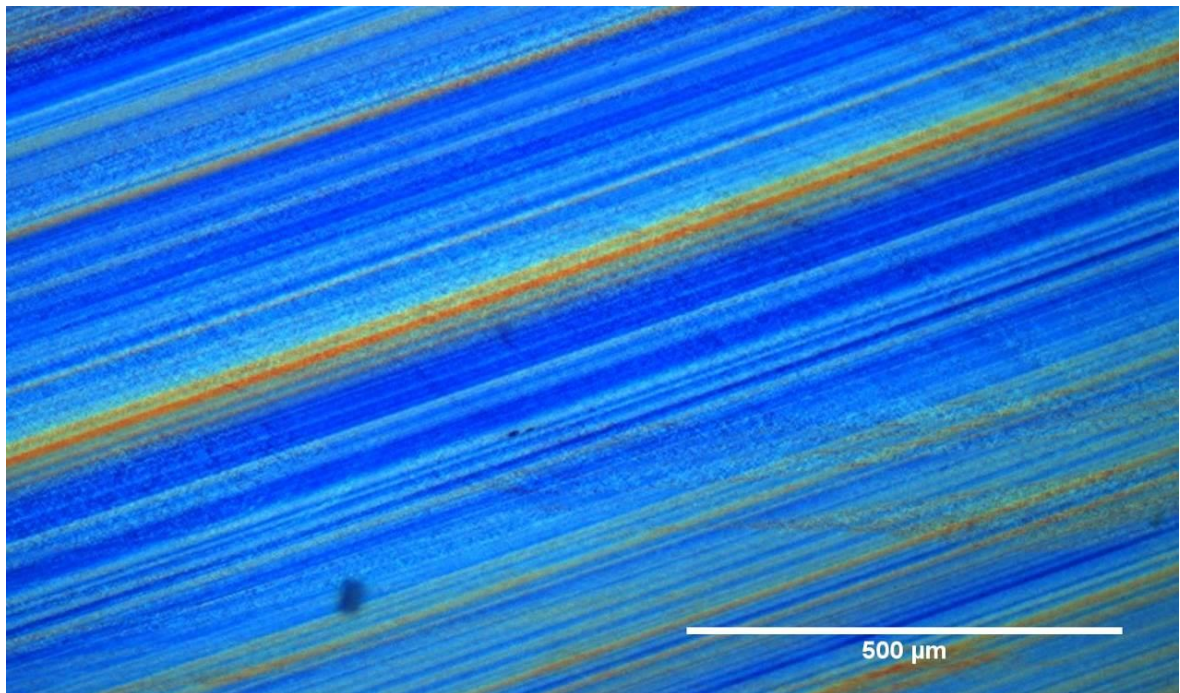


Obrázok 25 Bralen RB 2-62 + 5 % KH pri zväčšení 200x

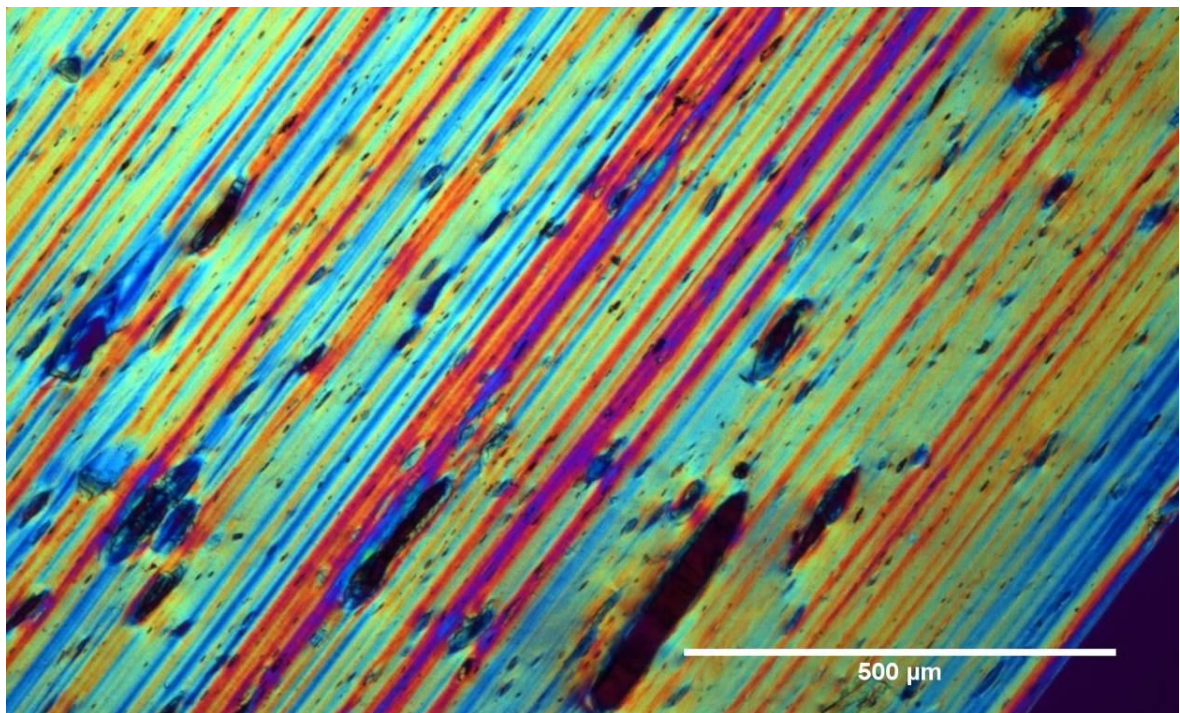


Obrázok 26 Bralen RB 2-62 + 10 % KH pri zväčšení 200x

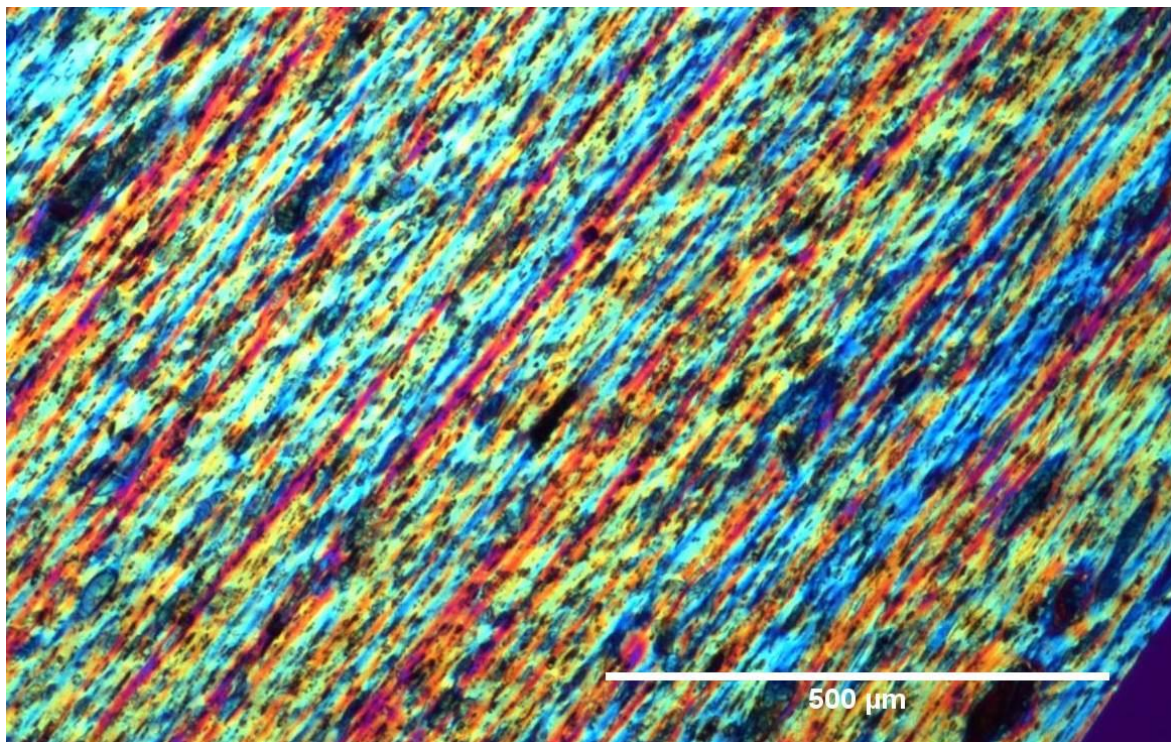
Na Obrázkoch 18- 26 čistého Bralenu RB 2-62 môžeme pozorovať veľmi malé sférolity, ktoré sú spôsobené kryštalickou štruktúrou materiálu. Nie sú však dobre viditeľné, aby ich bolo možné vidieť presne. Pri kompozitoch Bralenu RB 2-62 s 5 a 10 % keratínového hydrolyzátu sú jasne viditeľné časti hydrolyzátu, ktoré sú zreteľné ako tmavé škvrny.



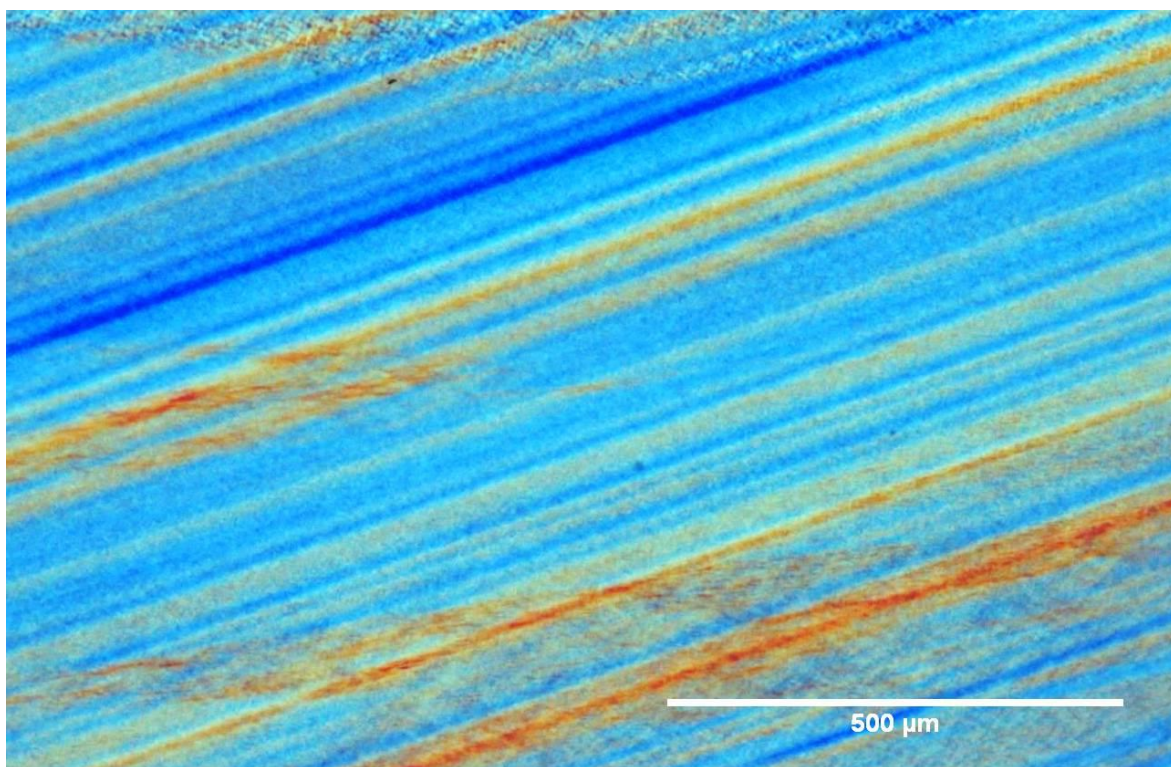
Obrázok 27 Liten BB10 pri zväčšení 40x



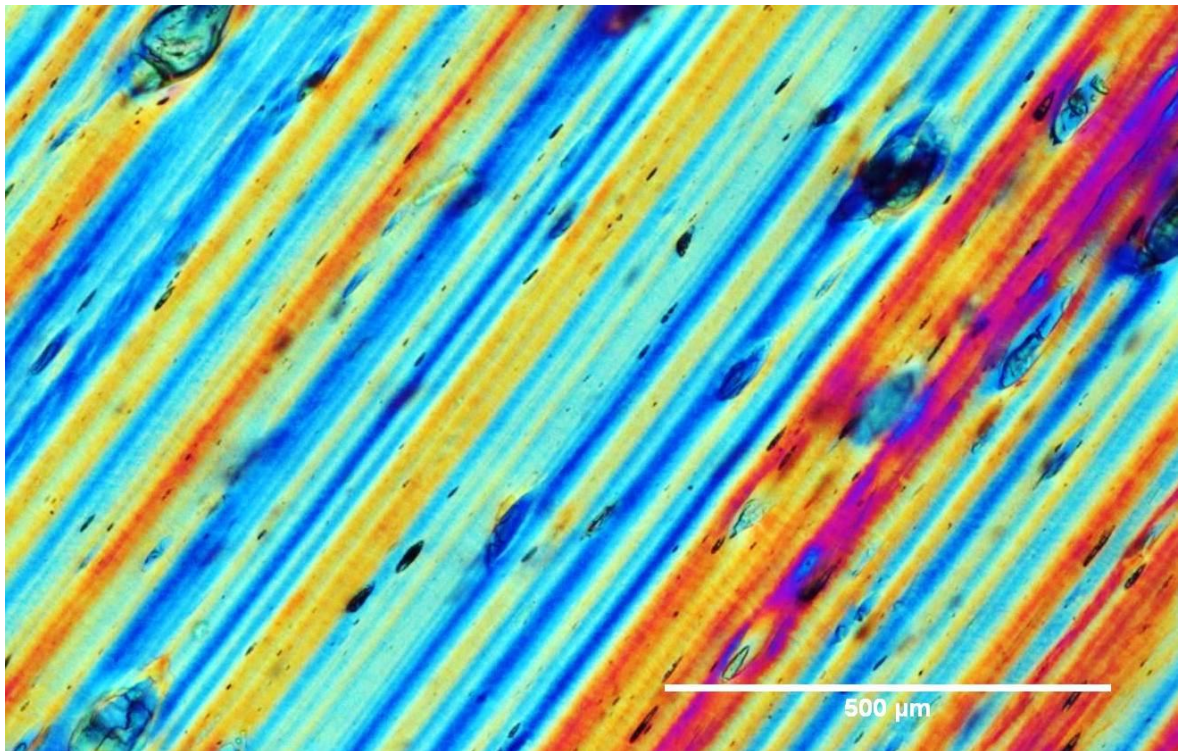
Obrázok 28 Liten BB10 + 5 % KH pri zväčšení 40x



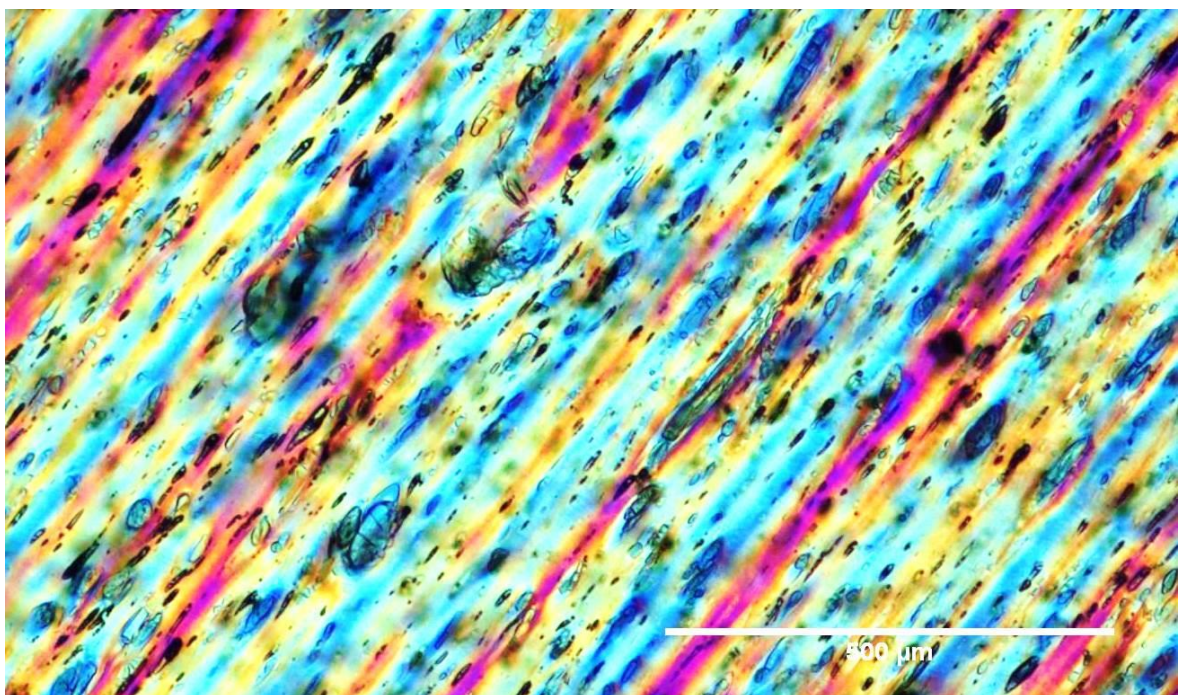
Obrázok 29 Liten BB10 + 10 % KH pri zväčšení 40x



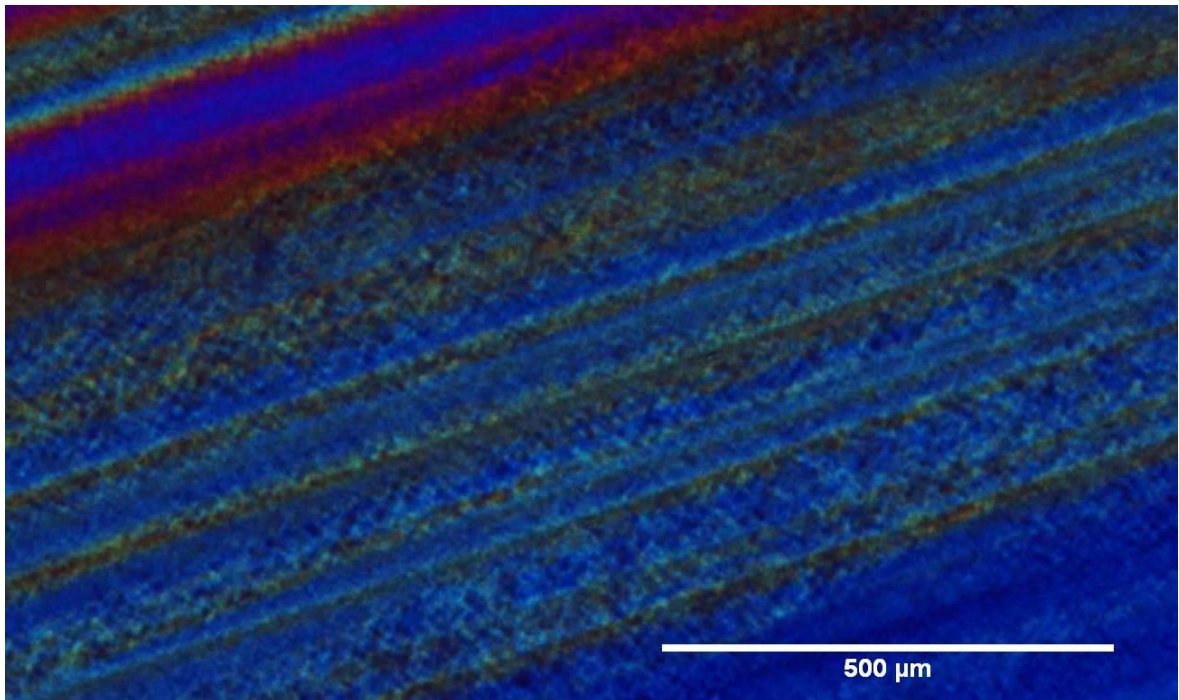
Obrázok 30 Liten BB10 pri zväčšení 100x



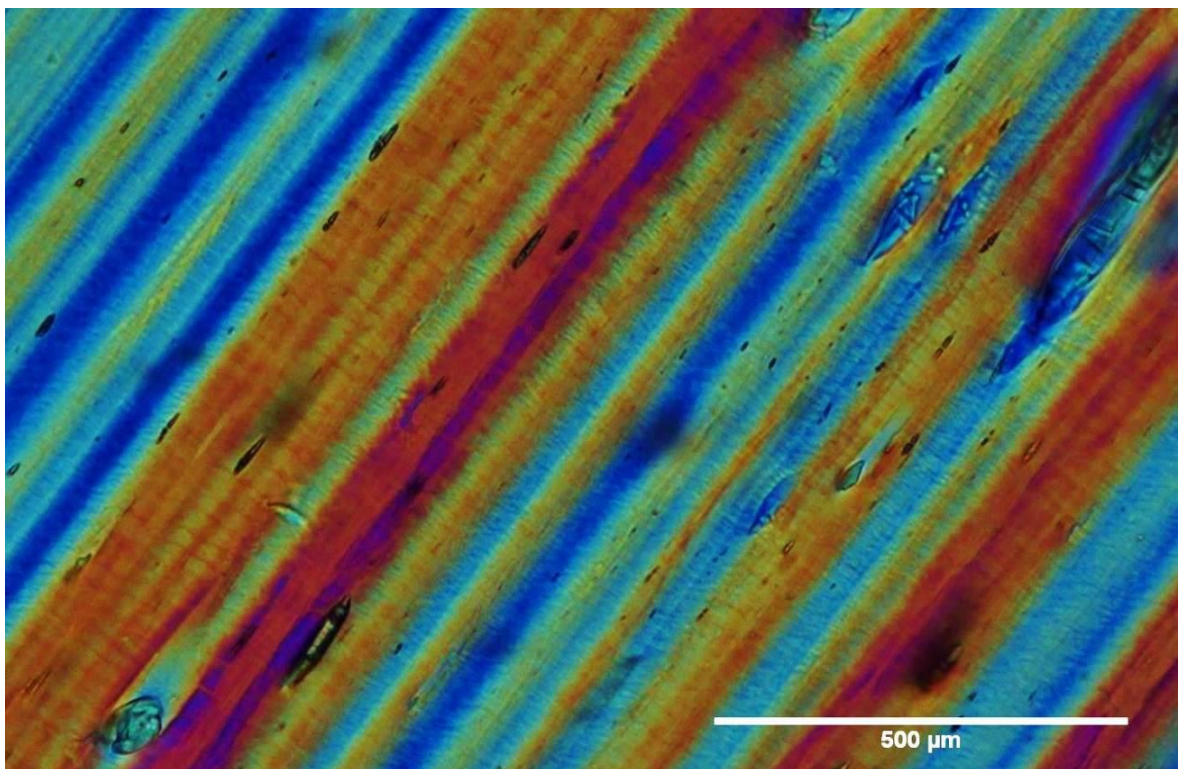
Obrázok 31 Liten BB10 + 10 % KH pri zväčšení 100x



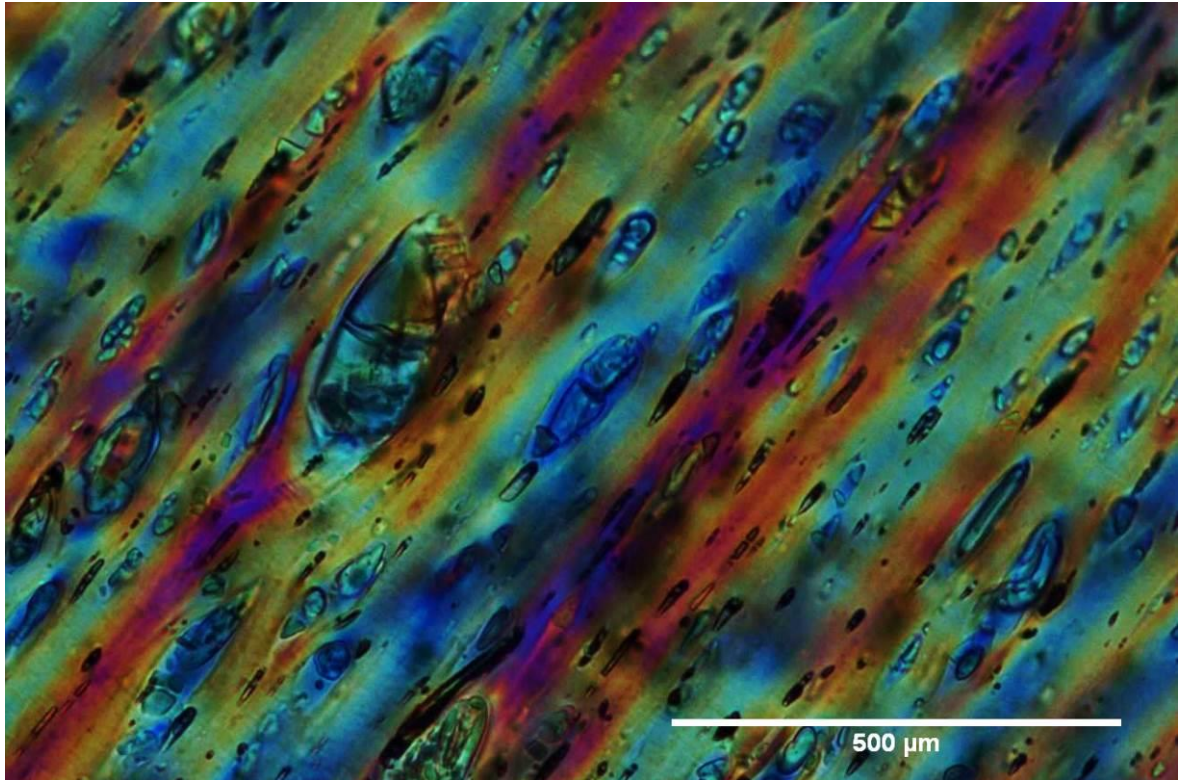
Obrázok 32 Liten BB10 + 5 % KH pri zväčšení 100x



Obrázok 33 Liten BB10 + 5 % KH pri zväčšení 200x



Obrázok 34 Liten BB10 pri zväčšení 200x

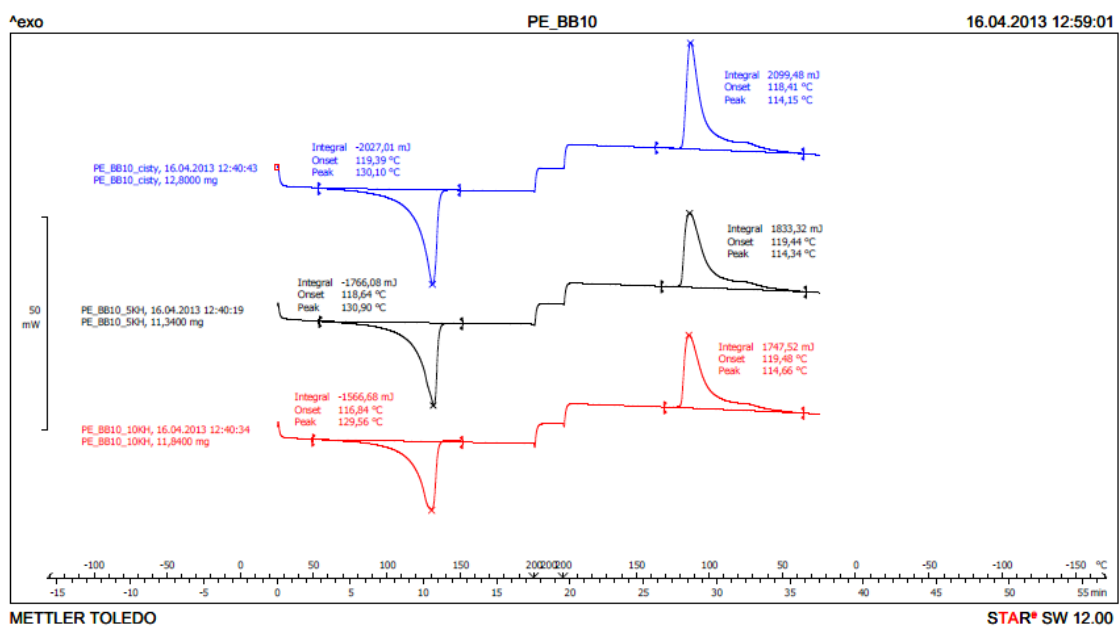


Obrázok 35 Liten BB10 + 10 % KH pri zväčšení 200x

Na Obrázkoch 27 - 35 , na ktorých je Liten BB10 ani pri najväčšom zväčšení nie je vidieť žiadna kryštalická štruktúra. Keďže sa jedná o lineárny polymér, tak je to prirodzený jav u LLDPE.

12 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je termoanalytická technika k určení rozdílu množství tepla, dodaného mezi vzorkami a referenciou jako funkcíou teploty. Vzorky aj referencia sú počas merania udržované na prakticky identickej teplote. Obecně je teplotný program pre DSC nastavený pre lineárny rast teploty s časom. Referencia by mala mať dobre definovanú tepelnú kapacitu v skenovanom rozsahu teplôt. Teplota ohrevu bola 10°C/ min. Postupovalo sa podľa normy ČSN EN ISO 11357.



Obrázok 36 DSC graf Liten BB10

Výpočet kryštalinity

Topenie

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m(100\%)} \cdot 100 = \frac{158,36}{293} \cdot 100 = 54\%$$

Kryštalizácia

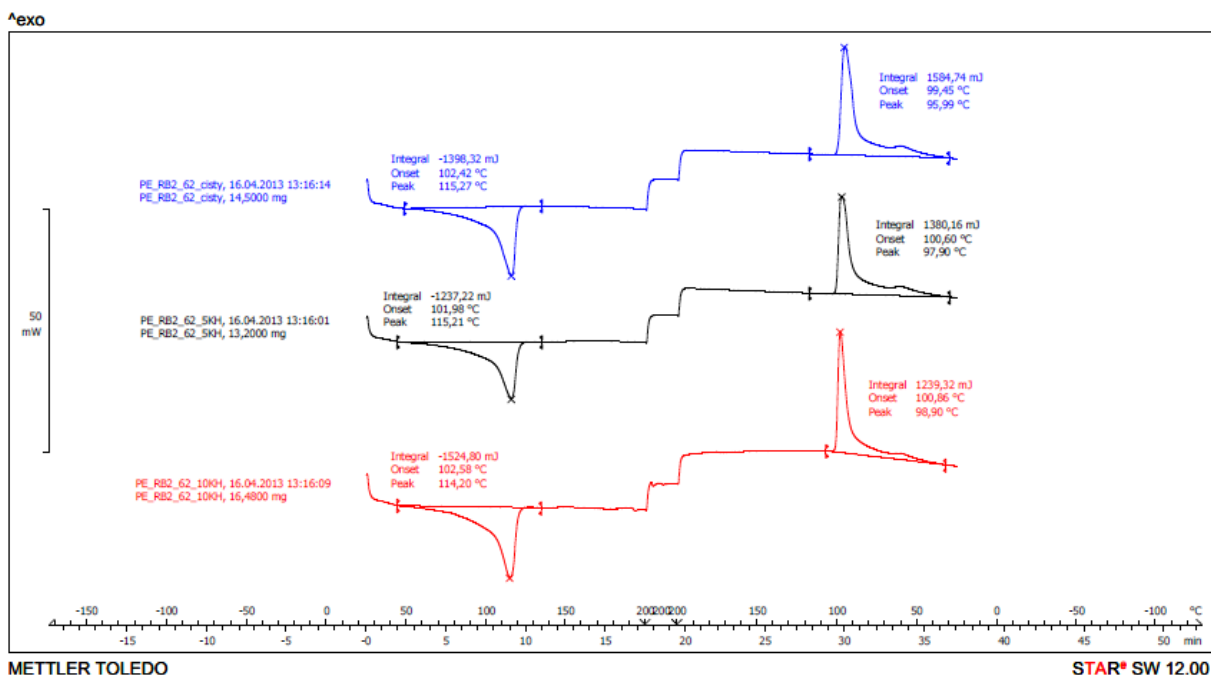
$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m(100\%)} \cdot 100 = \frac{164,02}{293} \cdot 100 = 56\%$$

Tabuľka 10 DSC hodnoty pre Liten BB10

BB10 čistý	Topenie	Kryštalizácia
Onset (°C) minimálna hodnota	119,39	118,41
Peak(°C) maximálna hodnota	130,10	114,15
Area(mJ) plocha pod píkom	-2027,01	2099,48
H (J/g) merné teplo	158,36	164,02
Kryštalinita (%)	54	56
BB10 + 5 % KH	Topenie	Kryštalizácia
Onset (°C) minimálna hodnota	118,64	119,44
Peak(°C) maximálna hodnota	130,90	114,34
Area(mJ) plocha pod píkom	-1766,08	1833,32
H (J/g) merné teplo	155,74	161,67
Kryštalinita (%)	53	55
BB10 + 10 % KH	Topenie	Kryštalizácia
Onset (°C) minimálna hodnota	129,56	114,66
Peak(°C) maximálna hodnota	116,84	119,48
Area(mJ) plocha pod píkom	-1566,68	1747,52
H (J/g) merné teplo	132,32	147,59
Kryštalinita (%)	45	50

Z tabuľky 10 je viditeľné, že kryštalinita pre vzorky z Litenu BB10, sa pohybuje okolo 50 %. Pre čistý Liten BB10 je to pre topenie 54 % a pre kryštalizáciu 56 %. Pre kompozit Liten BB10 s 5 % keratínového hydrolyzátu predstavuje kryštalinita pre topenie 53 % a pre kryštalizáciu je to 55 %. A v poslednom prípade, pre vzorok Liten BB10 s 10 % keratínového hydrolyzátu predstavuje kryštalinita z kryštalizácie 50 % a pre topenie je to 45 %.

Je zreteľné, že je podiel kryštalinity vždy vyšší v prípade kryštalizácie.



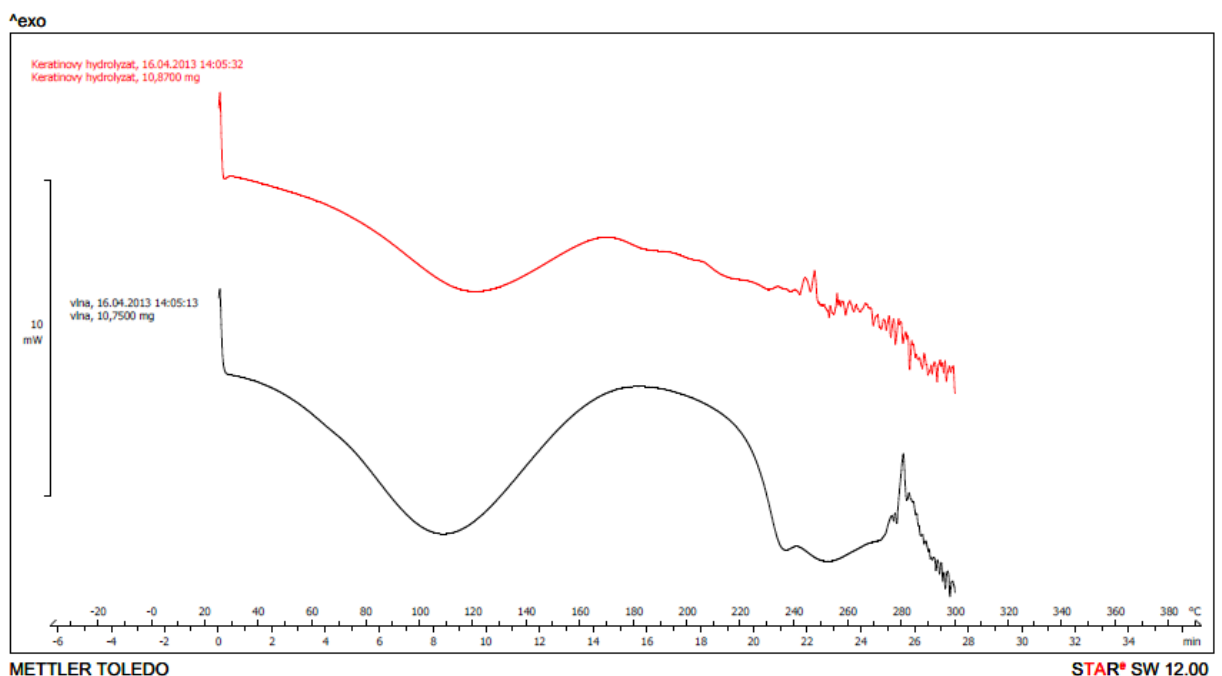
Obrázok 37 DSC graf Bralen RB 2-62

Tabuľka 11 DSC hodnoty pre Bralen RB 2-62

RB 2-62 čistý	Topenie	Kryštalizácia
Onset (°C) minimálna hodnota	102,42	99,45
Peak(°C) maximálna hodnota	115,27	95,99
Area(mJ) plocha pod píkom	-1398,32	1584,74
H (J/g) merné teplo	96,44	109,29
Kryštalinita (%)	33	37
RB 2-62 + 5% KH	Topenie	Kryštalizácia
Onset (°C) minimálna hodnota	101,98	100,60
Peak(°C) maximálna hodnota	115,21	97,90
Area(mJ) plocha pod píkom	-1237,22	1380,16
H (J/g) merné teplo	93,73	104,55
Kryštalinita (%)	32	36

RB 2-62 + 10% KH	Topenie	Kryštalizácia
Onset (°C) minimálna hodnota	102,58	100,86
Peak(°C) maximálna hodnota	114,20	98,90
Area(mJ) plocha pod píkom	-1524,80	1239,32
H (J/g) merné teplo	92,52	75,20
Kryštalinita (%)	32	26

V tabuľke 11 sa nachádza niekoľko hodnôt na vyjadrenie kryštalizácie pre čistý Bralen RB 2-62, pre Bralen RB 2-62 s prísadou 5 % keratínového hydrolyzátu a tiež Bralen RB 2-62 s 10 % keratínového hydrolyzátu. Najvyšší podiel kryštalinity vykazuje čistý Bralen RB 2-62 ako pre topenie tak aj pre kryštalizáciu, naproti tomu kompozit Bralen RB 2-62 s 10% prísadou keratínového hydrolyzátu vykazuje najmenej kryštalinity ako pre topenie tak aj pre kryštalizáciu, dokonca má najmenší percentuálny podiel kryštalinity zo všetkých testovaných vzorkou. V prípade Bralenu RB 2-62 s 5% podielom keratínového hydrolyzátu vykazuje veľmi podobné výsledky ako čistý Bralen RB 2-62.



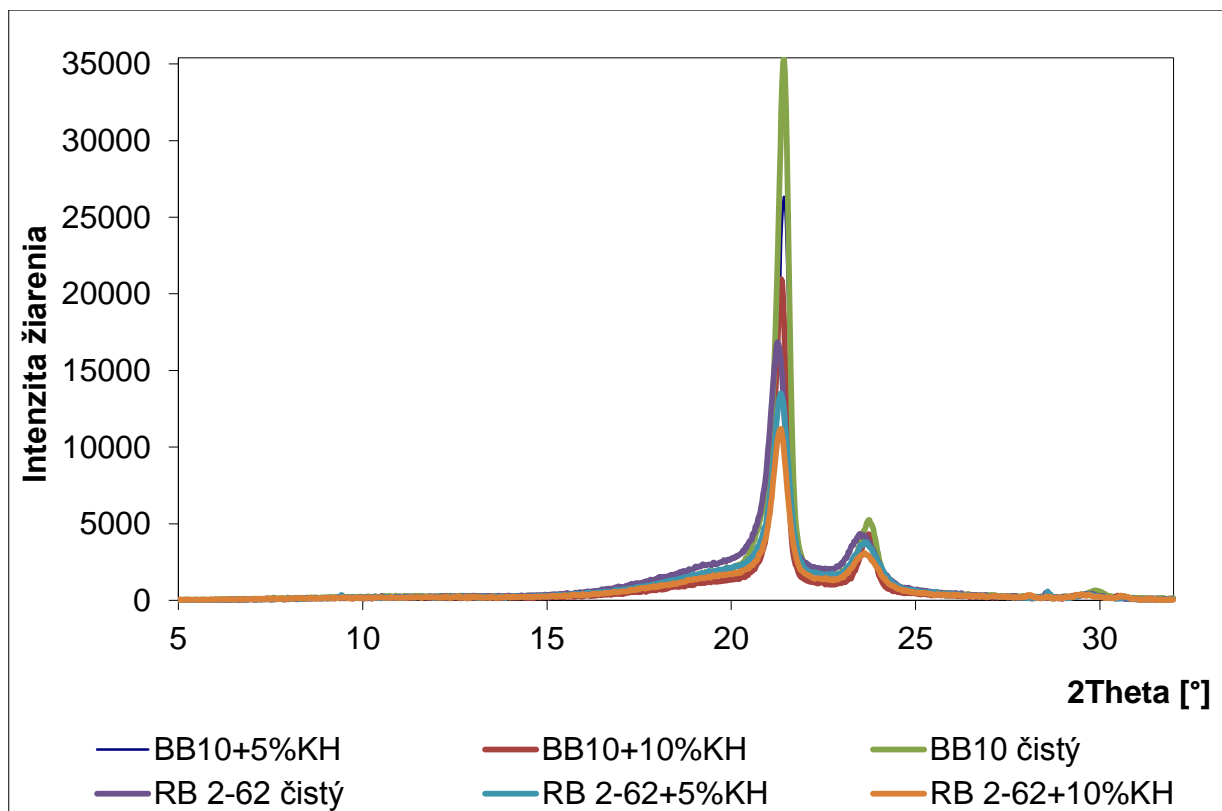
Obrázok 38 DSC graf pre surovú vlnu a keratínový hydrolyzát

Na obrázku 38 je zreteľne vidieť priebeh teplotami pre surovú vlnu aj pre keratínový hydrolyzát. Na prvom píku je pekne viditeľné vyparovanie vody z oboch látok. V ďalšom úse-

ku krivky, najmä vo veľmi zvlnenej časti je viditeľná degradácia, ako u vlny, tak aj u hydrolyzátu.

13 RÖNTGENOVÁ ANALÝZA

Röntgenová (RTG) difrakcia je nedeštruktívna metóda, ktorá sa využíva k charakterizácii pevných materiálov. Kryštalická látka sa skladá z pravidelne usporiadaných atómov, ktoré môžu byť popísané cez imaginárne roviny. Po dopade RTG žiarenia na atómy meraného materiálu, dôjde k jeho difrakcii a rozptylu.



Obrázok 39 Graf RTG

Tabuľka 12 Kryštalinita látok získaná z RTG analýzy

Meraná látka	Kryštalinita (%)
Čistý Liten BB10	51
Liten BB10 + 5 % KH	49
Liten BB10 + 10 % KH	48
Čistý Bralen RB 2-62	36
Bralen RB 2-62 + 5 % KH	35
Bralen RB 2-62 + 10 % KH	33

Najvyšší podiel kryštalinity je viditeľný u čistého Litenu a tiež u čistého Bralenu. U kompozitov je táto hodnota o niekoľko percent nižšia.

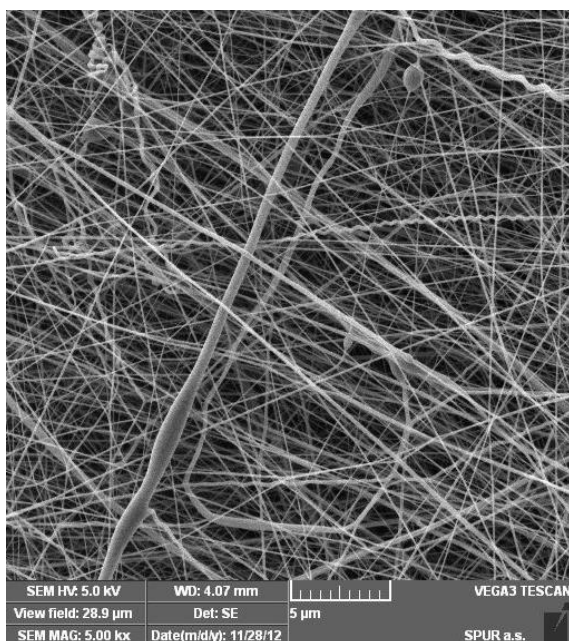
Porovnaním kryštalinity z dvoch metód a to DSC a RTG, sa dá povedať, že výsledky vychádzajú približne rovnaké. U metódy DSC je podiel kryštalinity vyšší u Litenu BB10 a naopak u Bralenu RB 2-62 je nižší. A teda, u Litenu BB10 sa kryštalinita pohybuje okolo 50 % a u Bralenu RB 2-62 je to 30 – 35 %.

14 PA AKULON F 136C

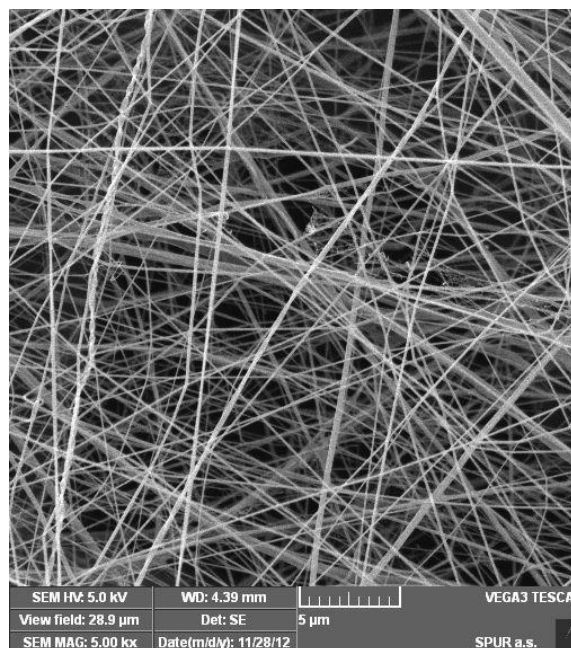
Pôvodným zámerom bolo vytvoriť jednu vzorku z polyamidu (PA) plneného keratínovým hydrolyzátom (KH) a ten porovnať so vzorkou polyetylénu (PE) plneným hydrolyzátom. Podľa niekoľkých štúdií bolo zrejme, že je možné použiť na plnenie hydrolyzátom práve polyamid. Preto bol predpoklad, že sa aj v mojom prípade podarí vytvoriť takýto kompozit s odpovedajúcimi vlastnosťami. Avšak, po niekoľkých pokusoch vylisovania vzoriek, a použitím niekoľkých typov polyamidu sa zistilo, že to nie je v rámci možností reálne. Preto na ďalšie pokusy boli použité dva typy polyetylénu, ktoré sa prejavili ako oveľa vhodnejšie materiály.

Zistilo sa že materiál Polyamid využitý v pokusoch PA Akulon F136C, po vylisovaní dosiek a ich následnom sekaní na vzorky, je príliš krehký, čo bolo spôsobené zrejme degradáciou PA a nevydržal ani vysekávanie, preto by bolo neadekvátne tieto vzorky využiť v ďalších skúškach. Vyskytla sa možnosť tieto vzorky rozvlákniť v spoločnosti SPUR a na ich elektrovlákňovači previesť experiment. Tento sa nakoniec ukázal ako veľmi dobrý nápad a vzorky sme týmto spôsobom vhodne využili.

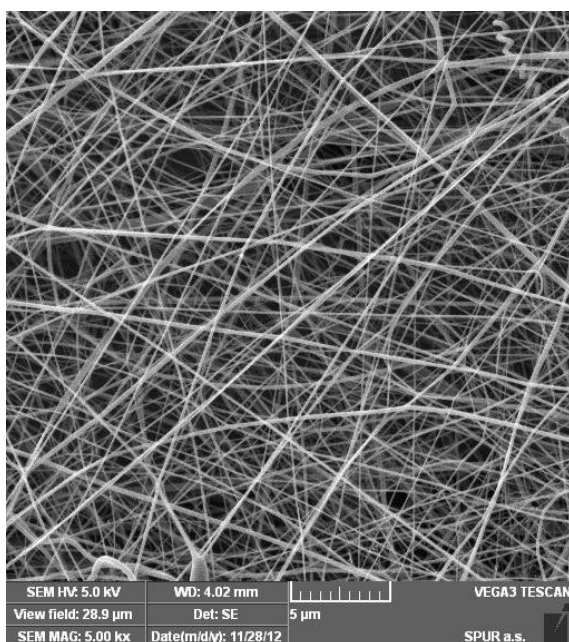
Vytvorili sa veľmi zaujímavé siete, ktoré boli vyfotené elektrónovým mikroskopom a sú znázornené na obrázkoch 40 - 46. Zmes PA 6 akulon F136C s 10% keratínovým hydrolyzátom aj samotný PA 6 akulon F136C bol rozvláknený v koncentrovanej kyseline mravčej spolu s kyselinou octovou v pomere 2:1, pričom kyselina octová bola použitá kvôli zlepšeniu vodivosti roztoku. Koncentrácia roztoku bola 16 hmot.%. Teplota okolia bola 23°C a vlhkosť vzduchu 42 %, vlhkosť vo vnútri stroja 25 %. Napätie prístroja 75 kV a vzdialenosť medzi elektródou a podložkou bola 18 cm. Ako podklad bola použitá netkaná textília viskóza – Pervin – Perlan, s hustotou 30 g/m².



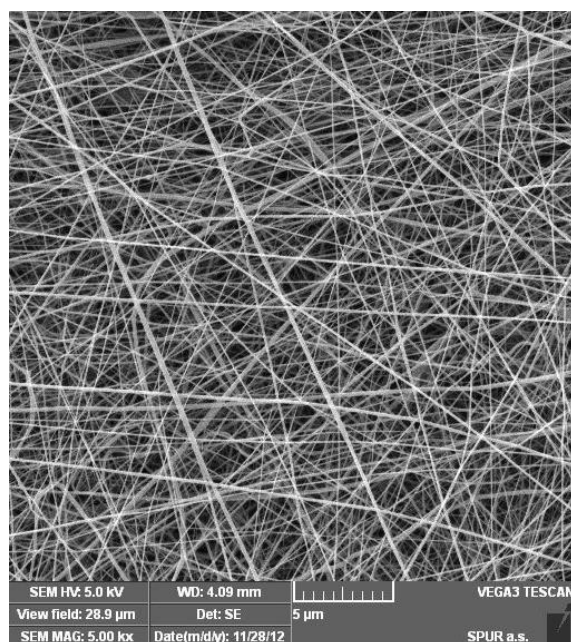
Obrázok 40 Čistý PA 6



Obrázok 41 PA 6 plnený 10 % KH



Obrázok 42 PA 6 plnený 10 % KH



Obrázok 43 Čistý PA 6

ZÁVER

S odkazom na literárne rešerše, z ktorých som čerpala v teoretickej časti, sme sa pokúsili testovať možnosti výroby kompozitu, ktorý by mal veľmi podobné vlastnosti ako syntetický polymér, avšak s prídavkom keratínového hydrolyzátu. V článkoch testovali kompozity syntetických polymérov s prídavkom keratínového hydrolyzátu na rôzne použitia, od medicínskych aplikácií až po filtre na toxické látky. Chceli sme taktiež vytvoriť kompozit, ktorý by bol schopný konkurovať čistému syntetickému polyméru.

V mojej diplomovej práci som mala zhrnúť a okomentovať možnosti vytvorenia a preukázania mechanických vlastností u kompozitov, zložených zo syntetických polymérov s prídavkom keratínového hydrolyzátu, ktorý bol pripravený z ovčej vlny 2-stupňovou alkalicko-enzýmovou hydrolyzou. Pre lepšie porovnanie boli zvolené dva typy nízko hustotného polyetylénu, lineárny a vetvený polyetylén. V texte rozlíšené ich obchodnými názvami Liten BB10 a Bralen RB 2-62 a plnené oba 5 a 10 % keratínového hydrolyzátu.

Vzorky sme podrobili termogravimetrickej analýze, ťahovým skúškam, mikroskopickej analýze, diferenciálnej skenovacej kalorimetrii a röntgenovej analýze.

V napätí na medzi klzu, behom ťahových skúšok, vykazovali najvyššie hodnoty oba polyetylény s prídavkom 10 % keratínového hydrolyzátu. Bralen RB 2-62 s 10 % keratínového hydrolyzátu vykázal hodnotu napätia na medzi klzu 82,6 MPa a Liten BB10 s 10 % keratínového hydrolyzátu dokonca 217 MPa. V ťahových skúškach vykázal najmenšie hodnoty napätia na medzi klzu čistý polyetylén, a to Liten BB10 tak aj Bralen RB 2-62, avšak vo všetkých ostatných skúškach mali lepšiu odozvu práve čisté polyetylény, ale pripravené kompozity nemali výrazne horšie vlastnosti.

V praktickej časti práce bol použitý aj polyamid, ale tento materiál nebolo možné v našich podmienkach použiť na výrobu použiteľných dosičiek, preto sme ho v spolupráci s kolegom pracujúcim v SPUR-e nechali zvlákniť.

V prípadnom ďalšom pokračovaní práce, by sa mohlo pracovať s vyšším plnením kompozitu a tiež by sa mohol použiť iný typ polyetylénu, či priamo iný syntetický polymér.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATURY

- (1) A. Salhi, S. Kaci, A. Boudene, Y. Candau, Development of biocomposites based of polymer matrix and keratin fibers: contribution to poultry feather biomass recycling. Part I., Conference and Training School Multiphase Polymer and Composite Systems: From nanoscale to Macro Composites, France, June 2011, p. 1-4
- (2) M. Zoccola, A. Aluigi, C. Tonin, Characterisation of keratin biomass from butchery and wool industry wastes, Journal of molecular structure, Italy, December 2009, Volume 938, Issues 1-3, p. 35-40
- (3) F. Bertiny, M. Canetti, A. Patrucco, M. Zoccola, Wool keratin – polypropylene composites : properties and thermal degradation, Polymer degradation and stability, Italy, May 2013, Volume 98, Issue 5, Polymer degradation and stability, p. 980-987
- (4) František Fučík, Encyklopedie textilních hmot, svazek II. díl 1, ovčí vlna, srsti, chlupy a předeiva příbuzná, nákladem Textilního ústavu Československého Brno, 1948
- (5) J. M. Cardamone, Investigating the microstructure of keratin extracted from wool: Peptide sequence (Maldi-TOF/TOF) and protein conformation (FTIR), Journal of Molecular Structure, USA, January 2010, p. 97-105
- (6) M. Mládek a kol., Zpracování kožedělního průmyslu, Praha, 1971, SNTL, ISBN: 04-837-71
- (7) A. L. Martínez-Hernández, C. Velasco-Santos, M. de Icaza, V. M. Castano, Mechanical properties evaluation of new composites with protein biofibers reinforcing poly(methyl methacrylate), Polymer, Mexico, USA , September 2005, Volume 46, Issue 19, p. 8233-8238
- (8) J. R. Barone, W. F. Schmidt, Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers, Science Direct, USA, January 2004, p. 173-181
- (9) P. Sierpinski, J. Garrett, J. Ma, P. Apel, D. Klorig, T. Smith, L. A. Koman, A. Atala, M. Van Dyke, The use of keratin biomaterials derived from human hair for the promotion of rapid regeneration of peripheral nerves, Biomaterials, USA, January 2008, p. 118-128
- (10) C. Tonin, A. Aluigi, A. Varesano, C. Vineis, Keratin-based Nanofibres, Book Nanofibers, Italy, February 2010, p. 139-158
- (11) A. Alemdar, Y. Iridag, M. Kazanci, Flow behavior of regenerated wool-keratin proteins in different mediums, Turkey, April 2005, Volume 35, Issues 3 – 4, p. 151 – 153

- (12) Zhi-Cai Xing, J. Yuan, Won-Pyo Chae, Inn-Kyu Kang, Keratin Nanofibers as a Biomaterial, International Conference on Nanotechnology and Biosensors IPCBEE vol.2 (2011) IACSIT Press, Singapore, South Korea, 2010
- (13) E. Wenk, H. P. Merkle, L. Meinel, Silk fibroin as a vehicle for drug delivery applications, Journal of Controlled Release: Official Journal of the Controlled Release Society, Switzerland, 2011, p. 128-141
- (14) P. Hill, H. Brantley, M. Van Dyke, Some properties of keratin biomaterials: Kerateines, Elsevier, USA, February 2010, Volume 31, Issue 4, p. 585 – 593
- (15) Z. P. Rad, H. Tavanai, A. R. Moradi, Production of feather keratin nanopowder through electrospraying, Journal of Aerosol Science, Iran, September 2012, Volume 51, p. 49-56
- (16) E. Senoz, R. P. Wool, Ch. W. J. McChalichcer, Ch. K. Hong, Physical and chemical changes in feather keratin during pyrolysis, Polymer Degradation and Stability, USA, March 2012, Volume 97, Issue 3, p. 297-307
- (17) A. Vasconcelos, G. Freddi, A. Paulo-Cavaco, Biodegradable materials based on silk fibroin and keratin, Biomacromolecules, Portugal, 2008, p. 1299-1305
- (18) J. G. Rouse, M. E. Van Dyke, A Review of Keratin-Based Biomaterials For Biomedical Applications, Materials, USA, January 2010, p. 999-1014
- (19) J.R. Barone, Polyethylene/keratin fiber composites with varying polyethylene crystallinity, Composites, USA, November 2005, Volume 36, Issue 11, p. 1518-1524
- (20) A. Pieleasz, A. Weselucha-Birczyńska, The identification of structural changes in the keratin of wool fibre dyed with an AZO dye using the Raman and Fourier transform infrared spectroscopy methods, Journal of Molecular Structure, Poland, November 2000, Volume 555, Issues 1-3, p. 325-334
- (21) E. Wojciechowska, M. Rom, A. Wlochowicz, M. Wysocki, A. Weselucha-Birczyńska, The use of fourier transform-infrared (FTIR) and Raman spectroscopy (FTR) for the investigation of structural changes in wool fibre keratin after enzymatic treatment, Journal of Molecular Structure, Poland, October 2004, Volume 704, Issues 1-3, p. 315-321
- (22) P. Kar, M. Misra, Use of keratin fibre for separation of heavy metals from water, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, USA, September 2004, Volume 79, Issue 11, p. 1313-1319

- (23) K. Katoh, M. Shibayama, T. Tanabe, K. Yamauchi, Japan, Preparation and Properties of Keratin- Poly(vinyl alcohol) Blend Fiber, Article first published, Journal of Applied Polymer Science, November 2003, Volume 91, Issue 2, p. 756-762
- (24) R. Endo, K. Kamei, I. Lida, Y. Kawahara, Dimensional stability of waterlogged wood treated with hydrolyzed feather keratin, Journal of Archeological Science, Japan, May 2008, Volume 35, Issue 5, p. 1240-1246
- (25) A. Kurimoto, T. Tanabe, A. Tachibana, K. Yamauchi, Keratin sponge: Immobilization of lysozyme, Journal of Bioscience and Bioengineering, Japan, 2003, Volume 96, Issue 3, p. 307-309
- (26) T. M. Magin, P. Vijayaraj, R. E. Leube, Structural and regulatory functions of keratins, Experimental Cell Research, Germany. June 2007, Volume 313, Issue 10, p. 2021-2032
- (27) J. Uitto, G. Richard, J. A. McGrath, Diseases of epidermal keratins and their linker proteins, Experimental Cell Research, USA, June 2007, Volume 313, Issue 10, p. 1995-2009
- (28) J. E. Plowman, The proteomics of keratin proteins, Journal of Chromatography B, New Zealand, April 2007, Volume 849, Issues 1-2, p. 181-189
- (29) A. Tachibana, Y. Furuta, H. Takeshima, T. Tanabe, K. Yamauchi, Fabrication of wool keratin sponge scaffolds for long-term cell cultivation, Journal of Biotechnology, Japan, February 2002, Volume 93, Issue 2, p. 165-170
- (30) M. Brebu, I. Spiridon, Thermal degradation of keratin waste, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Romania, July 2011, Volume 91, Issue 2, p. 288-295
- (31) C. M. Hood, M. G. Healy, Bioconversion of waste keratins: wool and feathers, Resources, Conservation and Recycling, UK, June 1994, Volume 11, Issues 1-4, p. 179-188
- (32) Datasheet Bralen RB 2-62 [online databáza], Bratislava, Slovnaft, [cit. 2013-04-09]
Dostupné z: <http://www.slovnaft.sk/repository/249042>.
- (33) Datasheet Liten BB10 [online databáza], Bratislava, Slovnaft, [cit. 2013-04-09]
Dostupné z: <http://www.unipetrolrpa.cz/en/our-products/petrochemical-products/polyolefins/product-detail.jsp?product=BB10&category=PE&lang=en>

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

KH	Keratínový hydrolyzát
PA	Polyamid
PE	Polyetylén
DSC	Diferenciálna skenovacia kalorimetria
TGA	Termogravimetrická analýza
RTG	Röntgen

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1 Schéma vlákna vlny	14
Obrázok 2 Anatómia typického pierka	20
Obrázok 3 Elektrozvlákňovanie nanospider	28
Obrázok 4 Pranie surovej vlny vo vlažnej vode	39
Obrázok 5 Sušenie vypranej vlny v sušiarňi.....	40
Obrázok 6 Zahustenie vo vákuovej odparke.....	41
Obrázok 7 TGA Bralen.....	47
Obrázok 8 TGA Liten	48
Obrázok 9 TGA keratínový hydrolyzát a surová vlna.....	49
Obrázok 10 Liten BB10 čistý	50
Obrázok 11 Liten BB10 + 5 % keratínového hydrolyzátu	52
Obrázok 12 Liten BB10 + 10 % keratínového hydrolyzátu	52
Obrázok 13 Bralen RB 2-62 čistý.....	54
Obrázok 14 Bralen RB 2-62 + 5 % keratínového hydrolyzátu	55
Obrázok 15 Bralen RB 2-62 + 10 % keratínového hydrolyzátu	56
Obrázok 16 Prístroj Testometric s upnutým vzorkom.....	57
Obrázok 17 Vzorka na ťahové skúšky upnutá do čelustí.....	58
Obrázok 18 Bralen RB 2-62 pri zväčšení 40x	59
Obrázok 19 Bralen RB 2-62 + 5% KH pri zväčšení 40x.....	60
Obrázok 20 Bralen RB 2-62 + 10% KH pri zväčšení 40x.....	60
Obrázok 21 Bralen RB 2-62 pri zväčšení 100x	61
Obrázok 22 Bralen RB 2-62 + 5 % KH pri zväčšení 100x.....	61
Obrázok 23 Bralen RB 2-62 + 10 % KH pri zväčšení 100x.....	62
Obrázok 24 Bralen RB 2-62 pri zväčšení 200x	62
Obrázok 25 Bralen RB 2-62 + 5 % KH pri zväčšení 200x.....	63
Obrázok 26 Bralen RB 2-62 + 10 % KH pri zväčšení 200x.....	63
Obrázok 27 Liten BB10 pri zväčšení 40x.....	64
Obrázok 28 Liten BB10 + 5 % KH pri zväčšení 40x	64
Obrázok 29 Liten BB10 + 10 % KH pri zväčšení 40x	65
Obrázok 30 Liten BB10 pri zväčšení 100x.....	65
Obrázok 31 Liten BB10 + 10 % KH pri zväčšení 100x	66
Obrázok 32 Liten BB10 + 5 % KH pri zväčšení 100x	66

Obrázok 33 Liten BB10 + 5 % KH pri zväčšení 200x	67
Obrázok 34 Liten BB10 pri zväčšení 200x.....	67
Obrázok 35 Liten BB10 + 10 % KH pri zväčšení 200x	68
Obrázok 36 DSC graf Liten BB10.....	69
Obrázok 37 DSC graf Bralen RB 2-62	71
Obrázok 38 DSC graf pre surovú vlnu a keratínový hydrolyzát	72
Obrázok 39 Graf RTG	74
Obrázok 40 Čistý PA 6	77
Obrázok 41 PA 6 plnený 10 % KH.....	77
Obrázok 42 PA 6 plnený 10 % KH.....	77
Obrázok 43 Čistý PA 6	77

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1 Percentuálne stanovenie dusíku, popola, síry a vlhkosti.....	44
Tabuľka 2 Datasheety	45
Tabuľka 3 Optimálny režim lisovania dosky.....	46
Tabuľka 4 Ťahové skúšky pre Liten BB10 čistý	50
Tabuľka 5 Ťahové skúšky pre Liten BB10 + 5 % keratínového hydrolyzátu	51
Tabuľka 6 Ťahové skúšky pre Liten BB10 + 10 % keratínového hydrolyzátu	51
Tabuľka 7 Ťahové skúšky pre čistý Bralen RB 2-62.....	54
Tabuľka 8 Ťahové skúšky pre Bralen RB 2-62 s 5 % keratínového hydrolyzátu	55
Tabuľka 9 Ťahové skúšky pre Bralen RB 2-62 s 10 % keratínového hydrolyzátu	56
Tabuľka 10 DSC hodnoty pre Liten BB10	70
Tabuľka 11 DSC hodnoty pre Bralen RB 2-62	71
Tabuľka 12 Kryštalinita látok získaná z RTG analýzy.....	74

ERRATA K DIPLOMOVEJ PRÁCI

„Charakteristika směsí syntetických polymerů s keratinovým hydrolyzátem“

str. 66

Oprava označení pod obrázkami

Obrázok 31 Liten BB10+5 % KH pri zväčšení -100x

Obrázok 32 Liten BB10+10 % KH pri zväčšení 100x

str. 67

Oprava označení pod obrázkami

Obrázok 33 Liten BB10 pri zväčšení 200x

Obrázok 34 Liten BB10 + 5 % KH pri zväčšení 200x

Záverom sa ospravedlňujem za vzniknuté chyby.

Bc. Lenka Bednáriková

15.05.2013