

ПОЛИМЕРИ В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО ВИДОВЕ ПОЛИМЕРИ С ПРИЛОЖЕНИЕ В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО - ЕСТЕСТВЕНИ ПОЛИМЕРИ НА ЖИВОТИНСКА ОСНОВА

Дарина Желева

Химикотехнологичен и Металургичен Университет, катедра Текстил и кожи,
бул. Кл. Охридски 8, 1756 София, България
e-mail: jelevad@uctm.edu

РЕЗЮМЕ

За използването на полимери като материали в текстилното, кожарското и обувното производство е от изключително значение познаването на тяхната структура, строежа и свойствата; основните процеси на синтез на полимери. Влакна и други изделия от полимери се различават по своите механични свойства, които зависят от размерите, гъвкавостта, формата, строежа и характера на взаимното разположение на макромолекулите, така също и от температурата.

Полимерите са изградени от огромни по размери макромолекули, състоящи се от голям брой атоми, свързани по между си с химични връзки и подредени в една структура, състояща се от многократно повтарящи се основни звена, наречени мономерни звена. Полимерите се делят на две основни групи: естествени (целулоза, белтъци, естествен каучук и др.) и синтетични (каучуци, пластмаси и синтетични влакна: полиестерни, полиамидни, полиуретанови и др.). Синтезирането на всеки полимер преминава през 2 етапа: получаване на мономера и превръщането му в полимер. За протичане на реакциите е необходимо молекулата на мономера да съдържа сложни връзки, неустойчиви пръстени или реакционноспособни групи. Описани са основните методи на синтез на полимери: полимеризация: радикалова и йонна, поликондензация, полиприсъединяване, йонно-координационна полимеризация, полимеризация с отваряне на пръстена.

POLYMERS IN TEXTILE, LEATHER AND FOOTWEAR PRODUCTION

TYPES OF POLYMERS WITH APPLICATION IN TEXTILE, LEATHER AND FOOTWEAR PRODUCTION - NATURAL POLYMERS. NATURAL ANIMAL-BASED POLYMERS

Darina Zheleva

University of Chemical Technology and Metallurgy,
Department of Textiles and Leather, Kl. Ohridski Blvd. 8, 1756 Sofia, Bulgaria
e-mail: jelevad@uctm.edu

ABSTRACT

The application of polymers as materials in textile, leather and footwear industry it is extremely important to know their structure and properties; the main processes of polymer synthesis. Fibres and other polymer products differ in their mechanical properties, which depend on the size, flexibility, shape, structure and conformation of macromolecules, as well as temperature.

Polymers are made up of huge macromolecules, consisting of a large number of atoms connected by chemical bonds and arranged in a structure consisting of repeating basic units called monomer units. Polymers are divided into two main groups: natural (cellulose, proteins, natural rubber, etc.) and synthetic (rubbers, plastics and synthetic fibres: polyester, polyamide, polyurethane, etc.). The synthesis of each polymer goes through 2 stages: preparation of the monomer and its conversion into a polymer. For the reactions to take place, the monomer molecule must contain complex bonds, unstable rings or reactive groups. The main methods of polymer synthesis are described: polymerization: radical and ionic; polycondensation; polyaddition, ion-coordination polymerization; polymerization with ring opening.

Част III

Видове полимери с приложение в текстилното, кожарското и обувното производство

В зависимост от произхода, начина на производство и химичния състав полимерите се разделят на две големи групи - **естествени (природни)** и **химични**. **Естествените** се делят на: **растителни** (целулоза, естествен каучук и др.) и **животински** (колаген, кератин и др.), а **химичните** на: **изкуствени** (вискоза и др.) и **синтетични** (полиетилен, полиестери, ПАН, синтетични каучуци и др.).

Естествени полимери на животинска основа. Колаген

I. Основи на химията на белтъчните вещества

Белтъчните вещества са наречени *протеини* още през 1838 г. от Берцелиус. С това наименование се подчертава огромното им значение и роля в животинския и растителен свят (от гръцката дума "*proteus*" означава "първичен").

В животинския, растителния и микробния свят белтъчните вещества изпълняват съществени функции: каталитични (ензими), защитни (имунна система), преносителни

(хемоглобин), опорни (скелет, сухожилия, мускули), съединителни (съединителна тъкан).

Белтъчните вещества са природни високомолекулни колоидни азотсъдържащи органични съединения, които се образуват в живите организми и представляват тяхната основна съставна част. Азотсъдържащите съединения се състоят от около 20 α -L-аминокиселини, свързани по между си с пептидни, по-точно амидни връзки ($-\text{CO}-\text{NH}-$), и/или с имидни връзки ($-\text{CO}-\text{N}=\text{}$). Всъщност протеините представляват продукти, получени при кондензацията на аминокиселини. Кондензационният процес се осъществява между карбоксилните и аминогрупите на аминокиселините и се придружава с отделяне на вода. В резултат на това се изграждат полипептидните вериги, които представляват полимерни структури с неопределена дължина, съставени от ковалентно свързани аминокиселинни остатъци.

Белтъчните вещества се образуват в живите клетки от отделни аминокиселини, които по генетичен път и чрез ензимни механизми се подреждат в строго определена аминокиселинна последователност, която последователност се нарича първична структура на белтъците.

Независимо от произхода си всички белтъчни вещества са изградени предимно от 5 елемента: *C, H, O, N* и незначителни количества *S*. За някои белтъци, наред с тези елементи в състава им влизат още: *P, Fe, Cu, I, Zn, Br, Mn, Ca* и др. Белтъците се отличават от другите природни високомолекулни съединения по високото съдържание на азот.

Белтъчните вещества могат да бъдат нативни (както съществуват в природата), денатурирани, ренатурирани и модифицирани.

Една от класификациите за белтъчните вещества е според химичния им състав и разтворимостта във вода и соли, като се разделят на:

1. Прости белтъци (протеини):

- протамини и хистони;
- албумини и глобулини;

➤ **склеропротеини** (влакнести белтъчни вещества: **колаген**, **еластин**, **ретикулин** и **кератин**) - изграждащи кожната тъкан и косъмната покривка;

➤ **глутени и проламини** (от растителен произход).

2. Сложни белтъци (протеиди) - съставени от белтъчна и небелтъчна част (фосфорна киселина, липиди и др.) на молекулата:

- нуклеопротеиди;
- фосфопротеиди;
- хромопротеиди;
- металопротеиди
- липопротеиди;
- глюкопротеиди.

Друга класификация е основана на степента на асиметрия на белтъчната макромолекула (класификация на Естбери):

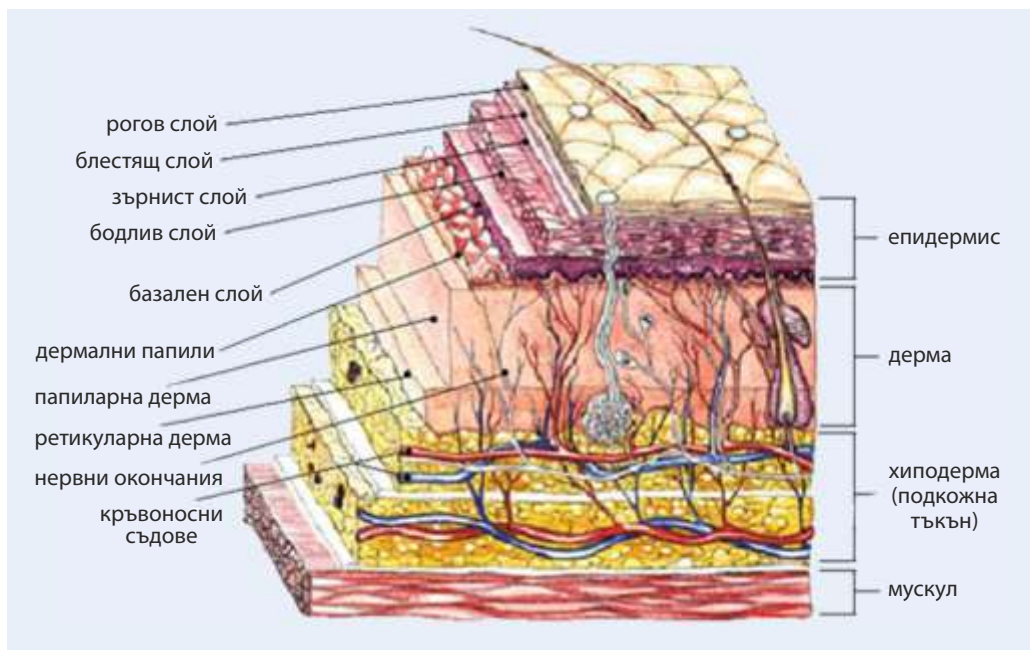
• **глоболярни (кълбовидни)** - към тази група спадат всички изброени по-горе белтъчни вещества, с изключение на склеропротеините;

• **фибрилярни (влакнести)** - типични представители на влакнестите белтъци са: **колагенът**, **кератинът** и **еластинът**.

II. Колаген - особености, структура, състав и свойства

1. Особенности на колагена

Основната суровина за кожарското и кожухарско производство е суровата животинска кожа (**Фигура 20**), която е изградена от две основни съставни части: **външна** - космена покривка и **вътрешна** - кожна тъкан (дерма), която чрез подкожната тъкан (ендодерма) се свързват с тялото на животното. Кожната тъкан е изградена от три функционално и структурно различаващи се основни слоя: **епидермис**; **дерма** или същински кожен слой и **подкожна тъкан**. Главната съставна част на дермата е съединителната тъкан, изградена от сложно преплитане на три вида влакна от белтъчен произход - **колагенови**, **еластинови**, **ретикулинови**. От тях най-важни от технологична гледна точка и застъпени в най-голямо количество са **колагеновите влакна**, на които се падат около 90% от масата на абсолютно сухата дерма. Изградени са от влакнестото белтъчно вещество **колаген**. Наименованието на колагена произлиза от гръцката дума **колатутка** и **генос**-пораждам.



Фигура 20 Строеж на кожата

Междувлакнестото вещество, което изпълва пространствата между колагеновите снопчета се състои предимно от водоразтворими въглехидрат-белтъчни комплексни съединения-протеоглигани и гликопротеини, както и гликозаминоглигани (мукополизахариди - хиалуронова киселина, хондроитинсярна, мукоитинсярна киселина и хепарин). Много по-съществено значение за кожарската технология има извличането на въглехидратните компоненти от междувлакнестото вещество.

Характерна особеност на колагеновите влакна е, че при продължително нагряване във вода (1-2 денонощия при температура 90-100°C) постепенно губят влакнестия си характер, а колагенът се превръща в разтворим във вода продукт (туткал, желатин).

В състава на суровата кожа участват освен азотосъдържащи вещества от белтъчен произход, влизат също и вода, липиди (мазнини и мастоподобни вещества), въглехидрати и минерални соли.

Например, химичният състав на сурова кожа от едър рогат добитък е следният:

Вода	65 – 70 %
Белтъчни вещества	23 – 33 %
Мазнини и мастоподобни вещества	0.5-1.5 %
Минерални вещества	0.3 – 1.0 %
Въглехидрати	0.2 – 0.6 %

Средното съдържание на по-важните белтъци, които изграждат кожната тъкан, варира в следните граници (в % от сухата маса): колаген 64-80%; еластин 0,3-1,0%; албумини 1,0-3,5%; глобулини 1,0-3,2%; мукоиди 0,5-3,5%.

Елементният състав на колагена е следния: С (~50%), N (~18%), H (~6,5%), O (~26%), S (~0,3%). Характерното за колагена е повишеното количество на азот в сравнение с другите белтъци.

Подкожието е изградено от хлабава влакнеста съединителна тъкан. В него се разполагат колагенови и еластинови влакна и мастна тъкан. Тези влакна с възрастта значително намаляват. Това води до загуба на еластичността и гладкостта на кожата.

По-голямата част от подкожната тъкан се отделя още при дрането и почистването на суровата кожа, поради слабата връзка между тях. Останалото върху кожата по-голямо или по-малко количество подкожна тъкан се отстранява напълно в процеса на подготовка на кожата по време на обезлешването. Това е т.нар. леш, която се използва като изходен материал при добиването на ценни странични продукти - туткал, колагенсъдържащи хидролизати и др.

Колагенът е достъпен в големи количества, особено като отпадъчен продукт от кланици и кожарски производства - леш, варосани кожени изрезки, издъбени кожени изрезки, опашки,

крачета, хрущали, кости. Той е един от най-разпространените биополимери. Като суровина в кожарското производство се използва същинската кожна тъкан (дермата). Косъмната покривка, заедно с носещия я епидермис и подкожната тъкан, се отстраняват в процеса на производството на готовите кожи. При обработка на кожата в кожухарското производство обаче се отстранява само подкожната тъкан, а косъмната покривка се запазва и присъства в готовите кожи.

2. Структура и биохимия на колагена

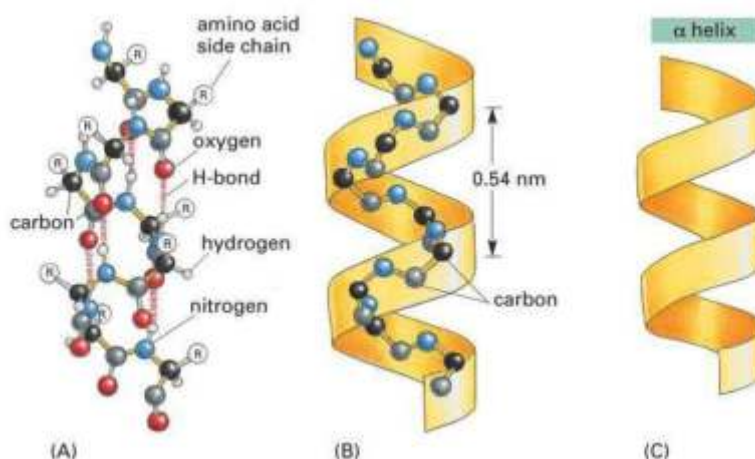
Колагенът е основният склеропротеин, изграждащ извънклетъчната матрица на съединителната тъкан. Животинските организми съдържат около 30% колаген от всички свои белтъчни вещества. Половината от това количество се съдържа в костите и сухожилията, други 40% са в кожата и около 10% във всички други тъкани и органи.

Според съвременните представи колагенът е изграден от структурни елементи с постепенно нарастваща сложност и подредност - полипептидни вериги, тропоколагенови тройни суперспирали, микрофibriли, фибрили, влакна и снопчета от влакна. Колагенът може да се разглежда като блоксъполимер съставен от противоположни по заряд зони или 337 трипептидни, като всеки започва с глицин.

❖ **Първичната структура на колагена** е структурата от най-нисш порядък. Характеризира се с вида, броя и последователността на подреждането на аминокиселинните звена от всеки вид в полипептидната верига. В изграждането на колагеновата верига участват 16 различни α -аминокиселини (*глицин, аланин, серин, валин, левцин, аспаргинова, глутаминова киселина* и др.) и 2 иминокиселини (*пролин и оксипролин*). **Главните полипептидни вериги** са най-простите структурни елементи на колагена. При тяхното изграждане се спазва основният принцип, характерен за полимерите, а именно многократното повтаряне на определени мономерни звена. Колагеновата полипептидна верига е изградена от около 1000-

1200 остатъка на различните аминокиселини, свързани помежду си посредством амидна (пептидна) или имидна връзка. От съществено значение за структурата и свойствата на колагена е наличието на монодиаминкарбоксилни киселини - *аргинин, лизин, окселизин* и *оксиаминокиселини*. Всички те обуславят наличието на значителен брой полярни групи в страничните вериги: **-COOH, -NH₂, -OH**, с което се обяснява повишената реактивоспособност на колагена. По дължината на веригата се редуват правилно полярни (гликол, иминокиселини), т.е. хидрофилни и неполярни участъци (някои аминокиселини с неполярна странична верига), т.е. хидрофобни. По такъв начин колагенът може да се разглежда като природен блок-съполимер. Последователността на подреждането обикновено е *глицин-пролин-X*, където *X* най-често е оксипролин. В структурата на колагена, освен аминокиселинни остатъци, а също и амидни групировки, участват и известно количество въглехидрати, свързани ковалентно с полипептидните вериги. Макар и в по-слаба степен тези въглехидратни остатъци влияят върху химичните свойства на колагена.

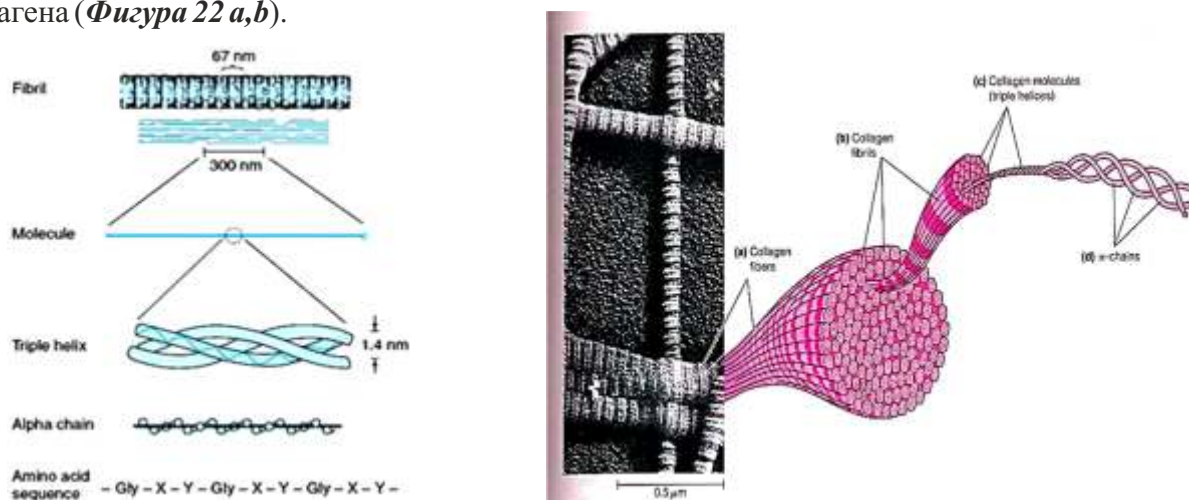
❖ **Вторичната структура** на колагена характеризира пространствената форма на главната полипептидна верига. Колагеновите вериги имат **спирална конформация** и са завити във вид на α -спирала или α -helix, лявовъртяща (**Фигура 21**). Тя се изразява в това, че пептидната верига се стабилизира спираловидно (с десен "винтов ход") поради образуването на вътрешномолекулни водородни връзки между амидните водородни атоми и $-C=O$ групи, разположени през четири пептидни връзки. При нагряване на колагена до 35-40°C водородните връзки лесно се разрушават в акална среда. Ковалентните връзки освен между аминокиселинните остатъци в главната верига могат да се образуват и между страничните вериги. При вторичната структура са налице също и хидрофобни и Ван-дер-Ваалсови взаимодействия.



Фигура 21 Вторична структура на колагенова молекула

❖ **Третичната структура** на колагена се образува от три полипептидни вериги, всяка от които сама за себе си има форма на ляво-въртяща спирала. Тези три спирални вериги се разполагат така една спрямо друга, че се увиват плавно около една обща ос, при което се получава триверижна спирала или **супер-спирала**. По дължината на едната нейна извивка са разположени средно около 30 аминокиселинни остатъка, а разстоянието между осите на отделните едноверижни спирали, участващи в изграждането ѝ е 0,45 nm. Такава триверижна спирала се нарича **тропоколагенова частица** и се разглежда като основна структурна единица или молекула на колагена (Фигура 22 a,b).

Тропоколагеновите частици имат формата на твърди пръчки, изградени от три полипептидни вериги (триплет), като във всяка верига са включени около 1000 аминокиселинни остатъка, т.е. за цялата частица броят им е около 3000. Следователно, третичната структура на колагена представлява неговата молекулна структура. Тропоколагеновата частица има дължина приблизително 300 nm, диаметър 1,5 nm и молекулна маса 300 000 Da. Здравината ѝ се определя от наличието на различни връзки между полипептидните вериги.



Фигура 22 Структура и биохимия на колаген (a), йерархична подредба на колагенови агрегати (b)

Колагенът се характеризира с тримерна кристална решетка или т.нар. квазикристална структура (с по-ниска подреденост), в която в едното направление има само ковалентни връзки (в главните вериги), в другото направление - главно електровалентни и незначително количество ковалентни връзки (между главни-

те вериги в посока на страничните вериги) и в третото направление - само водородни връзки. Всичко това дава основание да се предположи, че колагенът има едновременно два вида срукутури: **слоиста** и **верижна**, т.е. че той има **слоисто-вериген характер**.

❖ **Четвъртичната структура** се изгражда чрез агрегирането на тропоколагенови частици и представлява надмолекулната структура на колагена. Тя определя механичните му свойства. Най-фините елементи на надмолекулната структура на колагена се наричат **фибрили**.

При изграждането на макроструктурата на дермата, колагеновите фибрили се обединяват в т.нар. **първични влакна**, а те от своя страна влизат в състава на т.нар. **вторични влакна** - снопчета от колагенови влакна (*Фигура 22b*). Чрез преплитане на последните в различни направления по цялата дебелина на дермата се образува тримерна мрежа.

Ковалентните напречни връзки, образувани се във и между отделните тропоколагенови молекули водят до бавно зреење на колаген. Във формиращите се колагенови фибрили има характерно (около 23 %) отместване на тропоколагеновите молекули една спрямо друга. Тройната суперспирала е много устойчива на развиване, тъй като тя е с десен ход, а съставлящите я три спирали - с обратен ляв ход (принцип, използван и при изработване на здрави стоманени конструкции). Тропоколагеновите молекули се обединяват във фибрили.

В съединителната тъкан, наред с разтворимия зрял колаген се съдържат още две негови форми: тропоколаген и проколаген. Тропоколагенът се синтезира в клетките на съединителната тъкан, нар. фибробласти. Извън фибробластните клетки тропоколагеновите молекули започват да се събират една с друга с помощта на въглехидрати и техни полимери. Първият начин на тяхното съчетаване почива на принципа "*глава-опашка*". Образува се линеен полимер от тропоколагенови молекули с диаметър 1,5 nm - най-тънката възможна колагенова нишка, нар. протофибрила.

3. Свойства на колагена

Колагенът представлява безцветно бяло вещество, твърдо и чупливо в сухо състояние, с плътност $\sim 1.4 \text{ g/cm}^3$, pH 6-7. Той е мек, влакнест материал, характеризиращ се с голяма здравина. Влакнестата структура на колагена и успоредната ориентация на тропоколагеновите молекули, фибрили и влакна определят анизотропията в свойствата.

Колагенът представлява капилярно-порест материал, чийто свойства и отнасяния спрямо третиране с различни вещества зависят както от химическия му строеж, броя и вида на активните групи и връзките, изградени между тях, така и от конформацията на молекулните вериги и структурата му.

При упражняване на механични въздействия върху колагеновите влакна настъпват деформации в молекулната структура, т.е. разрушават се връзките, изменя се пространствената конфигурация на полипептидните вериги и те се придвижват относително една спрямо друга. Това води до умора във влакнестата структура на кожната тъкан, следователно до нейното разрушаване.

Колагенът е силно оводнен (с високо съдържание на вода). Той набъбва във вода и в разтвори на електролити. Характеризира се нисък модул на еластичност, което определя значителна деформация на структурните му елементи, предизвикваща разтегляне и разпъване на влакната. При изсушаване до абсолютно сухо състояние се превръща в бяло, твърдо, чупливо вещество. Обезводняването му се съпровожда със свиване, намаляване на общия обем и изчезване на порьозността му вследствие отстраняването на водните молекули от капилярите. Изоелектричната точка на колагена се намира в интервала $pH = 6,0 - 7,5$. При потапяне на сух колаген във вода той набъбва, а при последващо нагряване се сварява и преминава в туткал.

Колагеновите влакнести структури са реактивоспособни. Към водата те са "отворен" тип, особено голям афинитет проявяват към калциеви, фосфорни и карбонатни йони. По повърхността и в страничните им вериги са разположени множество функционални групи (*карбоксилни, хидроксилни, аминок-* и др. *групи*), които им придават полярност. Колагенът е известен със своята биосъвместимост, която се дължи на ниската му токсичност.

Естествените омрежващи агенти (съединения на хиалуроновата киселина, глюкозаминоглики и др.) придават на колагена по-голяма механична и биохимична устойчивост. Това се дължи на образуването на допълнителни вътрешномолекулни и междуверижни връзки между различни функционални групи на аминокиселинните остатъци и активните функционални групи на омрежителите. Подобен начин се отнасят тривалентните основни хромови соли и естествените растителни органични дъбилни вещества - танидите при процеса дъбене (омрежване) на суровите кожи.

III. Изменения на колагена под действие на различни реагенти

1. Хидролиза на колаген съдържащи структури

Киселините и основите, с повишаване на температурата и нарастване на продължи-

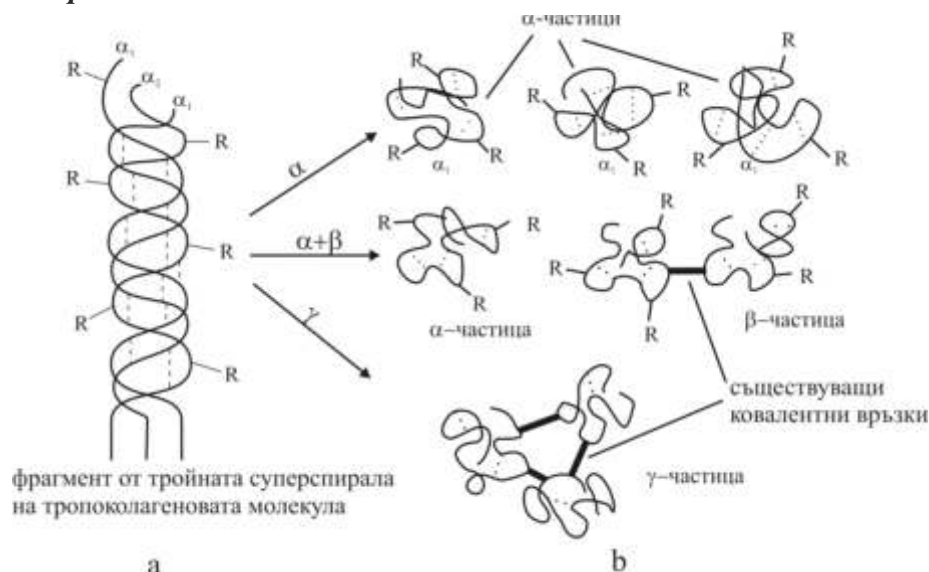
намалява способността си да поглъща наново вода. Този факт е от съществено значение за кожарската и кожухарската технология.

Суровите кожи се обезводняват при процесите на консервиране, с цел осигуряване на подълготрайното им съхранение. Това обезводняване се постига чрез сушене на кожата.

Силното осоляване е метод за трайно консервиране на кожи или месо. Общото водно съдържание се понижава до 40-45%. Липсва свободна вода в микропорите поради йонната хидратация - микроорганизмите не могат да се движат и развиват.

Изушаването на варосани, обезваросани и обезмаслени кожи от дребни животни води до получаване на пергамент - най-здравия кожен артикул. Причина за неговата здравина, прозрачност и вроговяване е слепването на микрокапилярите и свързването на максимално количество здрави и къси напречни връзки между активните групи.

3. Хидротермична, химична и ензимна денатурация на тропоколагена.



Фигура 23 Схема на възможни преходи "спирала - кълбо"

Нативен наричаме белтък, който може да изпълнява биологичните си функции, независимо от това дали е в биологичната си среда или е изведен от нея, напр. семенна течност за изкуствено оплождане. Денатурирани се наричат и протеините, които са загубили биологичната или физиологичната си активност - частично или напълно. Още при консервирането на суровите кожи започват както денатуриращи, така и модификационни изменения.

Денатурация може да протече и под въздействия на вещества с голям афинитет към

Температура на сваряване

3.1. Хидротермична денатурация на колагена. Нативни и денатурирани белтъци

При загряване във водна среда до $38 \div 42^\circ\text{C}$ трите вериги на тропоколагеновите суперспирали се разделят вследствие разкъсване на стабилизиращите молекулата връзки. Нарушава се системата от водородни връзки. В резултат както на третичната, така и на вторичните структури се наблюдава преход от «спирала» в «кълбовидна» форма, като от подредено, преминават в хаотично глобулно състояние. Следователно, хидролизата на полипептидните вериги на белтъчните вещества обикновено се предшества или протича успоредно с денатурационни и деструкционни структурни изменения. Когато обаче самите тропоколагенови частици се деструктират, когато триспиралната структура се наруши и настъпят условия за преход «спирала - кълбо» до съставящите ги α_1 и α_2 вериги или части от тях (Фигура 23), тогава се говори не за дезагрегация, а за денатурация или разпадане на колагена.

водородните връзки и изобщо към активните групи на колагена, напр. киселини, основи, карбимиди, сулфоцианиди и др. Те активно разкъсват съществуващите връзки, денатурират, диспергират и разтварят колагена. Наричат се вещества от I група или хидротропни вещества, защото превръщат влакнения зрял колаген на кожната тъкан в гел, в разтвор (*hydro*- вода, *tropos* - превръщам, гр.).

Подобни съществени денатурационни изменения са необратими. Губейки своя компактен строеж и преминавайки в аморфна

гама-структури колагеновите полипептидни вериги стават много по-достъпни за различни реагенти, вкл. и за протеолитични ензими. Те вече лесно хидролизират пептидните връзки в трите α -вериги до олигомери или отделни аминокиселини.

Денатурацията може да бъде *обратима* (напр. конформационен преход "вана"- "стол") и *необратима*. В зависимост от условията, денатурацията бива:

➤ **Термична или хидротермична** - това явление се нар. още сваряване на колагена;

➤ **Химична денатурация** - химични вещества, като киселини, основи, карбамиди и др. с афинитет към водородните, йонните и др. напречни връзки, превръщат зрелия колаген в гел или разтвор;

➤ **Ензимна денатурация.**

3.1.1. Температура на сваряване

Температурата на хидротермична денатурация се нар. още **температура на сваряване** $T_{св.}$ - *температурата, при която започва свиване и огъване на оводнения колаген и намаляване на влакната му с 1/3 от първоначалната дължина, при нагряването му във водна среда със скорост $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.* За тропоколагеновите молекули $T_{св.} = 38-42^{\circ}\text{C}$, а за суровата кожна тъкан - средно 65°C . Това явление се нар. **сваряване на колагена**. В кожарската и кожухарската практика температурата на сваряване на кожата се използва като показател, характеризиращ стабилността на колагеновата структура, а оттам и измененията на същата при обработката на дермата.

Температурата на сваряване на дермата зависи от вида на животното. Например, колагенът от бикова кожа има $T_{св.} = 64,5^{\circ}\text{C}$, от овча около 60°C . С увеличаване на възрастта на животното температурата на сваряване се повишава. Това се обяснява с нарастване на броя на остатъците на иминокиселините - пролин и оксипролин. Хидроксилните групи на оксипролина образуват напречни вътрешно- и междумолекулни водородни връзки, които стабилизират структурата на колагена и следователно повишават температурата му на сваряване.

Температурата на сваряване се използва като показател за контролиране на производствените процеси, особено на тези, които са свързани със структурни изменения в обработваните кожи. Такъв процес е например **дъбене-то**, при който се създават нови връзки и се здравява структурата на колагена, следователно това причинява и повишаване на температурата на сваряване. В резултат на хромовото дъбене $T_{св.}$ достига до 120°C .

Установено е, че сваряването на колагена не е свързано с промени в химическия му състав. След сваряването си той запазва същия киселинен и алкален потенциал. Структурата му обаче се променя: 1) колагеновите влакна рязко се скъсяват, като едновременно с това нараства дебелината им; 2) нарушава се подредеността на молекулните вериги, т.е. настъпва дезориентация на молекулната му структура; 3) колагенът преминава във високоеластично състояние, което изчезва след обезводняване; 4) откъсват се свързаните с колагеновата структура водни молекули; 5) откъсват се известна част от свързаните с колагена мукополизахариди; 6) намалява се здравината и устойчивостта спрямо действието на някои ензими. Следователно се разкъсват различни видове междумолекулни и водородни връзки, наблюдава се преминаване на аморфните области в структурата на колагена от стъкловидно във високоеластично състояние.

Сваряването на колагена се определя като "разтапяне" в хидратационната вода. Всяко третиране на колагена с вещества, които разкъсват междумолекулните връзки в структурата му, има като резултат понижаването на $T_{св.}$, например свръхнабъбването при варосването. Обратно, всяка обработка, която причинява образуването на нови междумолекулни връзки (сушене, дъбене), води до повишаване на $T_{св.}$.

3.2. Отнасяне на колагена спрямо действието на киселини и основи

Под действие на киселини или основи върху колагена настъпват различни изменения. В разтвори на киселини или основи колагенът силно набъбва, което довежда до възникване на значителни напрежения в структурата му. Това причинява отслабване и разкъсване на междумолекулните връзки, а след това и на връзките в главните вериги. Може да настъпи и химическо взаимодействие с крайните amino- и карбоксилни групи в страничните вериги, както и активиране на всички останали полярни групи в молекулата му.

При взаимодействие на колагена с киселини или основи, освен неутрализационни процеси и насищане на киселинния или алкалния потенциал, се извършва и известно **разрехване** на влакнестата му структура (разделяне на елементите на фината структура на колагена). В резултат настъпват следните промени:

а) разкъсване на водородни връзки между $=\text{CO}$ и $=\text{NH}$ на съседните главни полипептидни вериги;

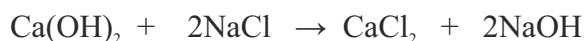
б) разрушаване на електровалентните връзки между страничните вериги;

в) дезаминиране, т.е. разрушаване на аминните групи под действие на основи, което се придружава с отделяне на амоняк.

В кожарското и кожухарското производство разреждане на колагена се получава при обработка на кожата с киселини, основи, соли или ензими. Едни киселини или основи действат върху колагена по-силно разреждащо, докато други способстват за неговото разпадане. При киселинното набъбване е установено, че от неорганичните киселини най-силно набъбване причинява HCl и H_2SO_4 . Органичните киселини оказват по-различно въздействие върху колагена. Установено е, че с повишаване концентрацията на CH_3COOH набъбването на колагена рязко се увеличава. Изследванията показват, че минералните киселини реагират главно с пептидните връзки, а оцетната киселина - със страничните вериги. Освен това е установено, че при ниски концентрации на киселините преобладава йонното взаимодействие със страничните вериги на колагена, а в концентрирани разтвори протича главно молекулно взаимодействие.

Поради силното набъбване и деструкция на дермата, в кожарското и кожухарското производство рядко се използва третиране на кожата с чисто кисели разтвори. Опитно е установено, че ако се добави неутрална сол към разтвор на киселината, то поставеният в разтвор колаген не само че не набъбва, но може да се постигне чувствително обезводняване и намаляване на набъбването. Добавянето на сол към разтвора на киселината способства за равномерното разпределение на йоните в системата. Такива разтвори, които съдържат киселина и неутрална сол, в количество достатъчно, за да не набъбва дермата, се нар. **"пикелни" разтвори**, а процесът, при който дермата се обработва в разтвор на киселина и неутрална сол в кожарското и кожухарското производство се нар. **пиклиране**. Най-често в пикелните смеси се използват силни киселини (солна или сярна) и натриев хлорид.

Набъбването на дермата в алкални разтвори почива на същите закономерности, както и набъбването ѝ в киселини. В разтвори на силни основи набъбването на колагена нараства с повишаване на концентрацията им и довежда до пълната му хидролиза. Например, NaOH причинява по-силно набъбване от $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При прибавяне на натриев хлорид към разтвор на гасена вар се установява следното равновесие:



Вследствие на образувалата се NaOH набъбването не само че не се преустановява, а напротив, се увеличава.

Ако към водната среда, в която е потопен колагена, се добави киселина или основа, при отсъствие на соли, се наблюдава още по-силно нарастване на степента на оводненост. В зависимост от средата, в която се извършва това допълнително оводняване, различаваме киселинно и алкално свръхнабъбване. Един характерен външен признак, определящ набъбналото ѝ състояние е изключителната ѝ еластичност, която много наподобява тази на каучука.

Когато въздействието на киселините и основите е по-силно, този процес на структурни изменения може да се задълбочи. Под действие на киселини и основи могат да настъпят и някои промени в макроструктурата на дермата, които да доведат до дезагрегирането на изграждащите я елементи: колагеновите снопчета се разпадат до влакна, а влакната - до влакнцата и фибрили. При дезагрегирането не се наблюдава разтваряне на колагена.

3.3. Отнасяне на колагена при действие на неутрални соли

Действието на неутралните соли върху белтъчните вещества на кожата има важно практическо приложение в кожарското и кожухарското производство. Разтварянето на белтъчните вещества под действие на неутрални соли се нар. **пептизация**. Това е по-скоро физично явление, тъй като не е свързано с химическо разпадане на белтъчната молекула. Смята се, че при действието на неутрални соли върху колагена не се стига до деструкционни процеси, а само се разкъсват някои напречни междумолекулни връзки, т.е. получава се ефект на разреждане. Този ефект е различен в зависимост от използваните соли и условията. Например, халогените имат диспергиращо действие, докато сулфатите действат в обратна посока.

Някои соли в ниски концентрации причиняват незначително набъбване, а при високи - незначително обезводняване. Най-широко използваната сол е NaCl . Соли, които притежават обезводняващо (изсолващо) действие са сулфати, тиосулфати, карбонати.

3.4. Изменение на колагена под действие на ензими. Ензимна денатурация. Разлагане

Под влияние на микроорганизми и ензими, например при загняване на кожата тъкан, белтъчните вещества в нея се разлагат последователно до пептони, пептиди и аминокиселини. След това в резултат на биохимични

процеси като декарбоксилиране, дезамидиране, дезаминиране, аминокиселините деструктират до по-прости съединения като CH_4 , CO_2 , H_2S , NH_3 , вода и др. Кожната тъкан се разгражда, втечнява и преминава в разтворими и газообразни продукти.

По-голяма част от протеолитичните ензими нямат способността да разрушават нативния колаген, с изключение на *колагеназата*. От протеолитичните ензими, *трипсин*, *пепсин*, *папаин*, лесно и бързо разрушават влакната на хидротермично деструктирания или сварен колаген. Действието на протеолитичните ензими върху колагеновите влакна е толкова по-пълно, колкото по-съществена е деструкцията им, напр. колкото повече са термично денатурирани.

Всяка предварителна обработка на колагена (например, с алкали, киселини или соли) води до известно разрыхляне на структурата, което ще спомогне за действието на ензима *трипсин*. Значително по-силно е действието на *пепсина* върху колагеновите влакна. Той разпада пептидните връзки сравнително бързо в кисела среда и в отсъствие на натриев хлорид. Пепсинът активира разпадането.

3.5. Разтваряне и реконструкция

Колаген съдържащи суровини, като отпадъци от сурови кожи, хрущяли, кости и други, се използват за получаването на различни колагенови продукти и препарати след диспергиране, деструкция или разтваряне на колагена. Обратния процес - съчетаване на разтворените структурни елементи в изкуствени колагенови форми се нар. *реконструкция*. Следователно колагенът може да бъде утаен във вид на влакна из солевите, слабоалкалните или слабокиселите си разтвори. Разтворими и микрокристални колагенови форми се използват широко в козметиката и медицината.

Фибрилообразуването на разтворите на колагена може да се осъществи по различни начини: чрез изсолване или утаяване с алкохол; чрез неутрализация; чрез прибавяне на мукополизахариди; посредством диализа; нагряване и др. По дължината на фибрилата тропоколагеновите частици се свързват благодарение на електростатичните сили на привличане между противоположно заредените им краища.

Въпросите, свързани с реконституцията на колагена, представляват голям интерес от гледна точка на получаване на влакнест, кожоподобен изкуствен материал. По този начин би могъл да бъде решен отчасти въпросът за оползотворяване на колагенсъдържа-

щите отпадъци от суровите кожи в кожарското и кожухарското производство.

Когато използваните методи разграждат надмолекулните структури до отделни молекули, без да влияят на вътрешномолекулната им триспирална организация се говори за *дезагрегация* или *разтваряне* на колагена. Тропоколагеновите частици са запазили своите свойства и отнасяния като колагенови молекули.

Когато обаче самите тропоколагенови частици се деструктират, когато триспиралната структура се наруши и настъпят условия за преход "*спирала - кълбо*" до съставлящите ги α_1 и α_2 вериги, тогава се говори не за дезагрегация, а за *денатурация* или *разпадане* на колагена. При още по-дълбочинни процеси настъпва *пептизация*.

И обратно, всяка последваща обработка, като дъбене, сушене и др., която заздравява структурата на колагена благодарение на образуването на нови напречни връзки, увеличава устойчивостта му по отношение на действието на ензими.

4. Методи за модификация на колаген

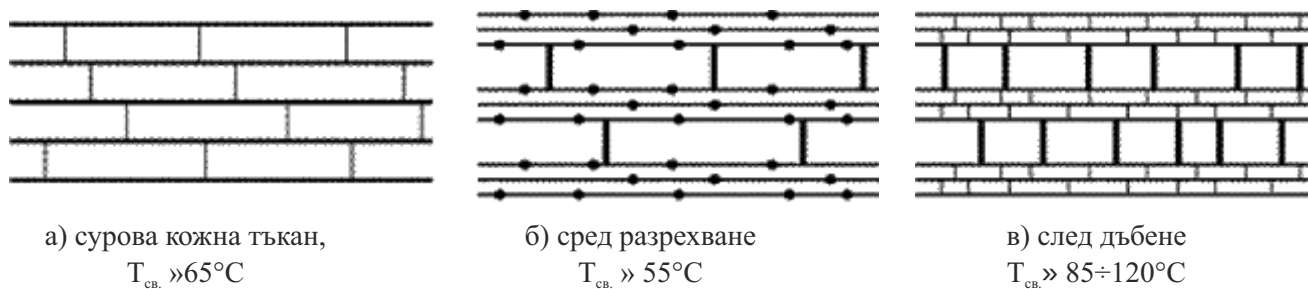
4.1. Омрежващи агенти за колагеновите структури. Процес дъбене

Естествените омрежващи агенти (съединения на хиалуроновата киселина, глюкозаминоглигани и др.) придават на колагена по-голяма механична (на усукване) и биохимична (хидролиза под действие на протеолитични ензими) устойчивост. Това се дължи на образуването на допълнителни вътрешномолекулни и междувързочни връзки между различни функционални групи на аминокиселинните остатъци на колагеновите структури и активните функционални групи на омрежителите. Подобен начин се отнасят *тривалентните основни хромови соли* и *естествените растителни органични дъбилни вещества - танидите* при процеса дъбене на суровите кожи.

Дъбилните процеси са едни от най-важните при технологичната обработка на естествените кожи от ДРД (дребен рогат добитък), ЕРД (едър рогат добитък), дивеч и др. Това става възможно благодарение на модификацията на активните групи:

- Създаването на множество нови напречни връзки между колагеновите микроструктурни елементи;

- отлагането на дъбилни частици върху тези елементи като филми и по-нататъшната им адхезия до натрупвания и "мостове", което запълва микропорите и пространствата между тях.



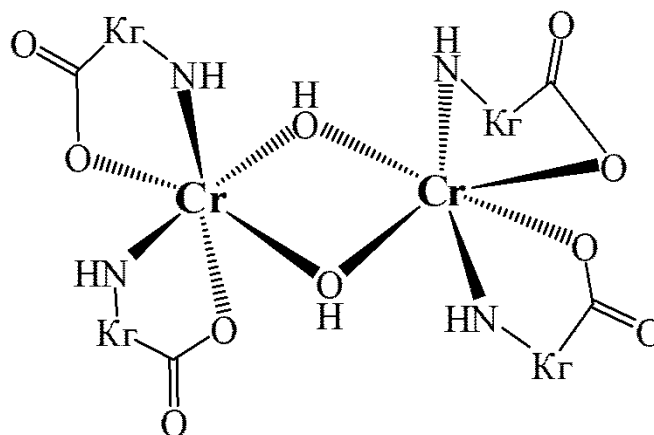
Фигура 24 Схема на основните технологични изменения на колагена - дефибрилизация, разкъсване на съществуващите и образуване на нови напречни връзки между микроструктурните елементи, | - напречни връзки, • - активни групи

По време на разрехващите кожна тъкан преддъбилни процеси - обезкосмяване, варосване, обезваросване, омекотяване, пиклиране, температурата на сваряване, $T_{св.}$ се понижава до $50 - 55^{\circ}\text{C}$ вследствие късане на по-лабилните напречни връзки, извличане на свързани с активните групи междувлакнести вещества. Образува се огромна вътрешна повърхност до $4,8 \text{ m}^2/\text{g}$, разпростряна върху микропорестата дефибрилизирана структура на кожна тъкан. Именно това състояние е специфично и различно за всеки вид обработени кожи, следва да се запази чрез блокиране на множество

активни групи посредством здрави напречни връзки, както и чрез запълване с дъбилни вещества в необходимата степен.

Понастоящем се използват три основни вида дъбене - **минерално** (най-често хромово), **растително** и **алдехидно** (най-често формалдехидно).

Хромовото дъбене създава най-здрави напречни ковалентни и координационни връзки чрез въвеждане на карбоксилни групи от страничните вериги във вътрешната сфера най-често на моно-, дву- и триядрени хромови комплекси с основност около 33%:



Анионите на бихромената киселина $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, взаимодействат солеобразно с основните групи на колагена и кератина. В кожарството в първата фаза протича следното взаимодействие: $\text{K}_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_3\text{N} - \text{K}_2$, където K_2 - колаген.

Температурата на сваряване се увеличава незначително с $1 - 2^{\circ}\text{C}$.

Във втората фаза Cr^{6+} се редуцира до Cr^{3+} , който има дъбещи свойства - комплексообразува и създава напречни връзки, като включва във вътрешната сфера съседни карбоксилни групи.

В резултат $T_{св.}$ се повишава до $100 - 120^{\circ}\text{C}$ (**Фигура 24в**). При основност около 45% хромовите комплекси се окрупняват, което води до образуване на филми върху колагеновите микроструктури и на адхезионни мостове между тях.

Растителното дъбене е известно от древността, но химизма му е разгадан в последните няколко десетилетия. Растителните дъбилни вещества /РДВ/ или **танидите** /Т/ са аморфни водоразтворими извлекци от различни видове дървесина или дървесни части. Активните групи на

растителните дъбилни вещества са предимно хидроксилни и се намират в големи количества по повърхността на дъбилните частици. Това определя и основния начин на тяхното свързване с колагена - **чрез многобройни водородни връзки**. Танидите имат много добра запълваща способност, но поради сравнително големите си размери - над 2 nm, имат слаба проникваща способност. Използването на синтетични таниди (синтани) подобрява разтворимостта и проникващата способност на дъбилните частици, но не допринася съществено за образуване на допълнителни напречни връзки, т.е. за повишаване на $T_{св.}$.

При алдехидното дъбене се използват формалдехид ($HCHO$) и глутаров алдехид ($CHO.(CH_2)_3CHO$) като основни дъбителни в кожухарството или за спомагателно дъбене в кожарството. Алдехидните групи реагират с амини и имино групите на *Lys*, *Arg*, *His* в страничните вериги на колагена, като ги свързват с напречни ковалентни връзки. Не се образуват напречни мостове. В замяна на това дъбенето с алдехиди е особено дълбочинно. Поради малките си размери - около 0,3 nm техните молекули могат да проникнат до протофибрилите и дори до отделните α -вериги в тропоколагеновите молекули.

Най-често формалдехидното дъбене се използва за предварително задъбване, което да създаде напречни връзки там, където хромовите или растителните дъбителни не могат да проникнат. В кожухарството, особено за дивечови кожи формалдехидното дъбене може да бъде основно.

Дъбенето с глутаров алдехид се използва за получаване на кожухарски кожи с медицинско предназначение поради антимикробните свойства на едностранно свързания имобилизиран глутаров алдехид върху вътрешните колагенови структури.

Най-общо методите за модификация се делят на химични, физични, модификация с биологично-активни вещества, със синтетични полимери и с неорганични вещества.

4.2. Химични методи за модификация на колаген

Включват следните взаимодействия:

- взаимодействие на колагена с алдехиди;
- взаимодействие на колагена с епоксидни съединения;
- взаимодействие на колагена с хексаметилендиизоцианати и полиуретани;
- взаимодействие на колагена с въглехидрати;
- модификация на колаген със синтетични полимерни съединения (композити на база

колаген и полиуретан, също и повинилалкохол и др);

- взаимодействия на колагена с неорганични вещества (композити на база колаген и хидроксилапатит; композити на база колаген и различни керамики).

4.3. Физични методи за модификация на колаген

Към физичните методи се отнасят процесите нагряване, сушене и облъчване.

4.4. Модификация на колагенови материали с биологични вещества (енизими).

III. Приложения на колагена

1. Приложение в кожарското, кожухарското, обувното и галантерийното производство

В резултат на комплекс от сложни химични, физикохимични и механични въздействия биологичният продукт се превръща в обработена кожа. Свойствата на готовите кожарски и кожухарски кожи се определят от белтъчния характер на суровата кожа и от видовете химични и физикохимични процеси на обработка ѝ, които променят състава и структурата на суровината.

Подготвителните процеси и операции целят повишаване степента на разрыхляне на структурата на суровите кожи, при които броят на свободните функционални групи в страничните вериги на белтъчните вещества, които изграждат кожната тъкан и косъмната покривка, нараства и това води до повишаване на тяхната реактивоспособност. Използват се ПАВ, основи, киселини, соли, ензимни препарати и др. Дъбилните процеси са основните, които придават трайни свойства на суровината и я превръщат в подходящ полуфабрикат за производството на различни асортименти готова кожа. Материалите, които влизат в химично взаимодействие и се свързват необратимо с белтъчните вещества на кожата, като фиксират и заздравяват структурата ѝ. При следдъбилните процеси се придават характерни свойства на готовите кожи - цвят, външен вид, физикомеханични свойства, се използват багрила, ПАВ, намазняващи полимерни продукти и др.

В зависимост от видът кожа, начинът на дъбене и обработка кожата се делят на:

■ Меки кожи: *юфт*, *бокс*, *напа*, *велур*, *нубук*, *шевро*, *фодра* и др.

■ Твърди кожи: *гъон*.

Кожарското производство задоволява потребностите от следните видове асортименти:

• лицеви кожи за обувки: *напа*, *бокс*, *юфт*, *лак*, *велур*, *шевро*, *нубук* и др.;

- кожи за ходила и табани - *гъон*;
- кожи за подплати - *фодра*, *кожи от шпалт*;
- кожи за облекло и галантерия - *напа*, *велур*, *лак*, *юфт*;
- кожи за тапицерия на мебели, автомобили и др.;
- кожи за технически изделия - *бланк*, *пергамент*, *гюдерия* и др.

От леките и средни масови категории сурови кожи се получават меки (лицеви, кожи за подплати, за облекло, галантерийни и технически), а за твърди (гъон, бланк, пергамент) се избират тежките категории кожи с подходяща дебелина и структура.

Кожите за облекла основно се класифицират в две групи - кожухарски (с косъм) и кожарски (без космена покривка).

По предназначение кожите се разделят на твърди и меки. Меките кожи се използват за лицеви и подплатни детайли. Лицевите кожи се класифицират на кожи за обувки и галантерийни. Твърдите кожи се използват предимно за ходилни детайли.

2. Биоматериали на база колаген

В наши дни значителни количества сурови кожи преминават през различни технологични етапи, докато се превърнат в обработена кожа. В резултат на това се натрупват кожарски отпадъци, които биха могли да бъдат използвани като източник на тази ценна суровина - колаген.

Дори изолиран от колагенсъдържащи материали колагенът запазва химичните си свойства и структура, близки до тези на нативния колаген. Поради тази причина колагенът и нигови композити се прилагат в тъканното инженерство, като носител на лекарствени субстанции, превръзки за рани, пластичната хирургия и др. Освен това той намира приложение като хранителни добавки, миещи вещества, компоненти за фуражни смеси, торове, участва в състава на козметични препарати. Колагенът може да бъде получен в различни форми: порьозни гъби, гелове, филми и др.

Има многобройни изследвания относно съвместимостта на колагена със синтетични полимери и с други естествени полимери, както и за самостоятелното му приложение като биомедицински материали.

Естествени полимери на животинска основа. Кератин

1. Кератин - химически състав и структура

1. Особенности на кератина

Роговото вещество в животинските организми е изградено почти изцяло от белтъка **кератин**. Той участва в състава на космите, вълнените влакна, рогата, ноктите, перата, копитата и роговия слой на епидермиса.

Съществуват редица различни кератини в зависимост от условията на образуване и процесите, протичащи в живия организъм. Те се различават съществено един от друг както по своя химически състав, така и по някои характерни свойства.

Общото, което обединява различните кератини в един клас белтъчни вещества, е наличието на голямо количество **цистин**, а следователно и **сяра**, в състава им. Количеството на сярата, съдържаща се в кератина, е твърде различно в зависимост от условията, при които той се образува в различните органи на живия организъм. Във връзка с това кератинът се разделя на два вида:

- **Мек** кератин - характеризира се с по-ниско сяросъдържание, по-ниска степен на структуриране и по-малка устойчивост спрямо различни физико-химични въздействия. Такъв е кератинът, който изгражда сърцевинния слой на косъма и външните слоеве на епидермиса;

- **Твърд** кератин - в него се открива високо съдържание на сяра и високодиференцирана морфологична структура. Такъв кератин се открива в кутикулата и корковия слой на косъма, в ноктите, рогата, перата и т.н.

Според класификацията на Естбери, **кератинът** принадлежи към групата на влакнестите белтъчни вещества. Той не се разтваря във вода, в разредени разтвори на киселини, основи, неутрални соли и органични разтворители. При третиране с вода на горещо до 100°C кератинът на косъма почти не се изменя, при температура около 130°C се сварява, а при по-висока температура над 150°C се разпада, като се отделят сероводород и меркаптани. Полученият при тези условия разтвор не желатинизира при охлаждане, а при пълно изпаряване се превръща в неразтворим продукт.

2. Елементен и аминокиселинен състав

Кератинът на косъма се характеризира със следния елементен състав:

- *Въглерод* - 51 %
- *Водород* - 7 %
- *Азот* - 18 %
- *Кислород* - 20 %
- *Сяра* - 5 %

Кератинът се характеризира с аминокиселинен състав, който се изменя в зависимост от

типа кератин и се отличава по химическия си строеж от другите белтъци на кожата. Характерните особености на аминокиселинния му състав са:

- Значително съдържание на сяросъдържащи производни на аминокиселините. Това е характерно най-вече за твърдия кератин (11,5-14,4%) - *цистин*, *метионин*, *цистеин* (образуван при хидролиза);
- Висок процент на моноаминодикарбоксилни и диамино-монокарбоксилни киселини, с което се обяснява повишената му реактивоспособност (*аспарагинова*, *глутаминова* киселина, *аргинин*, *лизин* и *оксипролин*);
- Значително количество оксиаминокиселини - *серин* и *треонин*;
- Отсъствие на оксипролин.

3. Строеж на главните полипептидни вериги на кератина и на страничните вериги

Главната молекулна верига на кератина е изградена от аминокиселинни остатъци, свързани помежду си с пептидни връзки. Средната молекулна маса на една верига е приблизително равна на 60 000 - 65 000. Установено е, че при изграждането на кератина участват полипептидни вериги с различни размери и състав. Полипептидната верига включва приблизително 600 аминокиселинни остатъка.

Моноаминомонокарбоксилните киселини, намиращи се в кератиновата молекулна верига, са разположени в повечето случаи в близост около цистиновите остатъци, като се свързват с тях чрез двете си функционални групи: $-NH_2$ и $-COOH$.

Страничните вериги на кератина завършват с различни реакционно-способни групи: $-H$; $-CH_3$; $-SCH_3$; $-COOH$; *амино*, *гуанидино*, *имидазол*, *серин*, *треонин*, *цистеин*. Между активните групи в страничните вериги могат да се изградят водородни, електровалентни и ковалентни връзки.

Изграждането на водородни връзки между главните полипептидни вериги на кератина по посока на страничните вериги се обяснява се обяснява с наличието на значителни количества аминокиселини (*серин* и *треонин*), участващи в състава на веригите. Водородните връзки могат да се изградят и между $=CO$ и $=NH$ групите, участващи в пептидните връзки на две съседни главни вериги. По такъв начин се осъществява взаимодействието между главните вериги на кератина и изграждането на структури от трети и четвърти порядък. Наличието на голям брой такива връзки определя

характерния строеж и свойства на кератина, както и поведението му при различните технологични преработки.

Големият брой електровалентни връзки се дължи на значителното съдържание на диаминокарбоксилни киселини (*аргинин*, *лизин*, *хистидин*) и дикарбоксилни аминокиселини (*глутаминова* и *аспарагинова*).

С присъствието на значително количество *цистин* в кератина се обяснява наличието на още един вид напречна ковалентна връзка между главните полипептидни вериги по посока на страничните вериги, а именно **дисулфидната връзка $-S-S-$** . Това е най-важният вид напречно свързване, характерно преди всичко за твърдия кератин. Дисулфидната връзка е къса и свързва здраво полипептидната верига, благодарение на което кератинът е твърде устойчив към различни физико-химични въздействия. Дисулфидните връзки съществено влияят върху физико-механичните свойства на влакната. Поради наличието на дисулфидна връзка понякога наричат кератините *вулканизирани белтъци*.

Кератинът на косъма се намира в т.нар. "кристалинна" или добре подредена форма, в която преобладават **междуверижните дисулфидни връзки**. При хидролизата или редуцирането на тази връзка се образуват свободни сулфхидрилни групи $-SH$.

4. Пространствена конфигурация на молекулните вериги и агрегирането им в структурата на кератина

Кератинът може да съществува в три пространствени форми: α , β и "свръхкъса", които се различават помежду си главно по дължината на веригите. Съотношението между дължините на молекулните вериги на α , β и "свръхкъсата" форма приблизително е 50:100:33, т.е. 3:6:2. За кератина на вълненото влакно в нативно състояние е присъща α -формата.

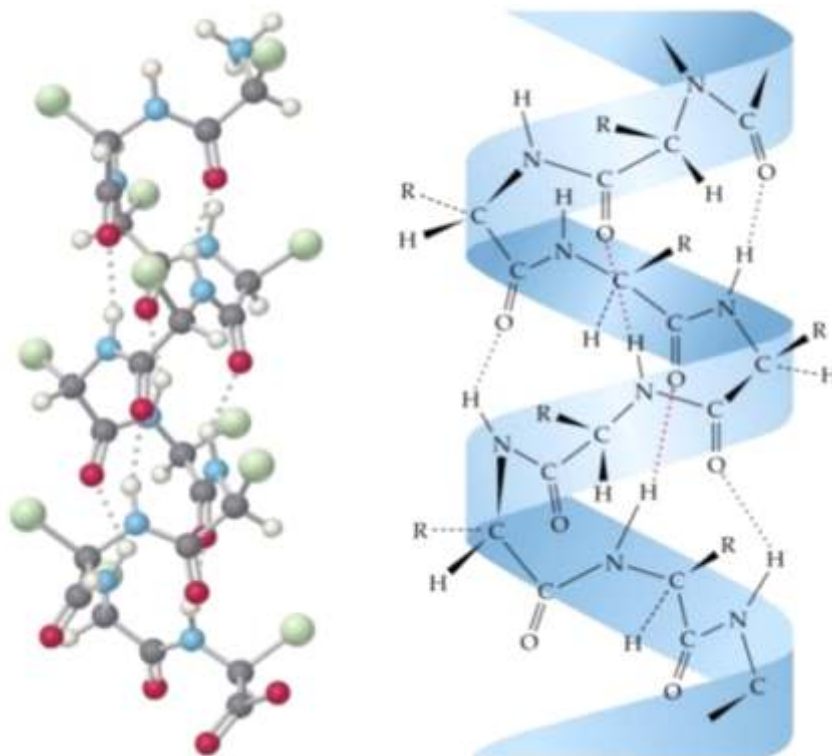
α -Кератинът има периоди на повтаряемост 0,51 и 0,15 nm. Оста на α -спиралата е разположена спирално, така че се образува *спирална* спирала или *би-спирала*. Тази пространствена конфигурация се характеризира с максимално плътна опаковка на извитата полипептидна верига и следователно е енергетически по-изгодна. На всяка извивка от спиралата се падат по 3,6 аминокиселинни остатъка. Стабилизиранието на спиралата се обезпечава от **водородни връзки**, възникващи между пептидните връзки вътре в спиралата, като всяка пептидна връзка се свързва чрез

водородна връзка със всяка трета пептидна връзка.

Когато вълненото влакно, намиращо се в гореща вода или в атмосфера на пара, се опъне така, че да увеличи дължината си повече от 50 %, α -формата на кератина преминава в β -форма. Това преминаване на едната форма в другата е обратим процес.

β -Кератинът има около 2 пъти по-дълги молекулни вериги от α -кератина. При него

периодите на повтаряемост са съответно 0,97 и 0,333 nm, а полипептидните му вериги са разположени паралелно и са скрепени помежду си посредством напречни водородни връзки. При тази структура полипептидната верига е в максимално опънато състояние. Стабилизира се не от вътрешномолекулно, а от междумолекулни водородни връзки между успоредно разположени полипептидни вериги.

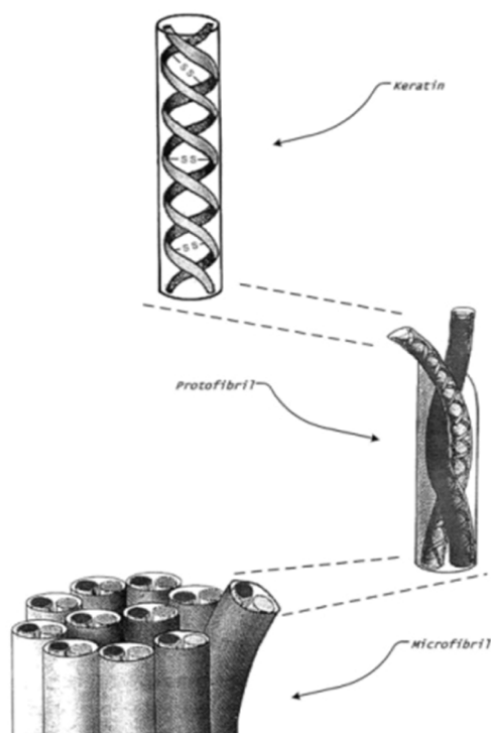


Фигура 25 Строеж на веригите на β -кератина

"Свърхкъсната" форма е присъща на вълнено влакно, третирано с пара в силно опънато състояние и след това освободено от натоварването. Установено е, че при тези условия влакното се скъсява до 2/3 от първоначалната си дължина и това влияние се нарича *суперконтракция*. Предполага се, че при него настъпва дезориентиране на веригите на α -кератина, без да се изменя чувствително тяхната пространствена конфигурация. Някои изследователи считат, че то протича само в аморфни зони от структурата на кератина.

Изграждането на по-крупните структурни елементи на кератина става по пътя на усукването на две или три α -спирални полипептидни вериги около една обща ос във вид на спирала, при което се получава т.нар. *протофибрила*.

Протофибрилите се групират и образуват *микрофибрили*. Всяка микрофибрила е изградена от единадесет протофибрили, разположени така, че две от тях заемат центъра на микрофибрилата, а останалите девет са разположени във вид на пръстен около централната двойка (Фигура 26). Скрепването на последните в макрофибрила се осъществява с помощта на циментиращо вещество - *матрикс*. То има аморфна структура и запълва пространствата между микрофибрилите, като по този начин свързва цялата система. Така се изграждат клетките на корковия слой на косъма, който представлява главната му съставна част и определя най-важните му технологически и физико-механични свойства.



Фигура 26 Структурни елементи на кератина: протофибрили, микрофибрили и макрофибрили

Корковият слой на косъма е изграден от ороговели, вретенообразни епителни клетки, които се състоят от нишкообразни фибрили на влакнестото вещество, потопени в аморфното циментиращо вещество и заобиколени от клетъчните мембрани.

За кератина на фибрилите е характерна α -спиралната конформация на полипептидната верига, която преобладава в подредените зони. Наред с тях има и аморфни зони, които се редуват последователно с подредените. Така че, структурата на фибрилата не е еднородна по дължина. Освен това не е равномерна и последователността на подреждане на аминокиселинните остатъци в надлъжно направление на фибрилата. Аминокиселинните остатъци с полярни странични вериги, завършващи със свободни $-COOH$, $-NH_2$ и $-OH$ групи, са групирани в отделни участъци по дължината на α -спиралната верига. Тези свободни функционални групи влизат във взаимодействие помежду си, като изграждат напречни междувъзвръзки и междуфибрилни ковалентни, солеобразни и водородни връзки.

Кератинът на фибрилите има характерен аминокиселинен състав, който се отличава с ниско съдържание на *цистин*, *пролин* и *треонин*, а за сметка на това са застъпени в по-

голяма степен *аспарагинова* и *глутаминова* киселина, *левцин* и *аланин*.

Ако съпоставим аминокиселинният състав на фибрилите с този на циментиращото вещество, ще се установи, че в кератина на циментиращото вещество преобладават основните аминокиселинни остатъци, докато в кератина на фибрилите - киселинните. Следователно, възможно е йонно взаимодействие между тях и изграждане на здрави електровалянтни връзки. Освен това, между двата вида кератини е възможно изграждането на многобройни водородни и ковалентни връзки. От ковалентните връзки най-голям дял се пада на дисулфидните. За изграждането им съществена роля играе реакцията на дисулфидно-сулфхидрилен обмен, която протича лесно в кератина на циментиращото вещество, поради малкия брой междумолекулни връзки и високото съдържание на вътрешновъзвръжни дисулфидни връзки.

Тези характерни особености на кератините на циментиращото вещество обуславят високата им химическа активност. Освен това те са способни енергично да сорбират влагата, като във влажно състояние механичната здравина на циментиращото вещество чувствително намалява. Това показва, че в процесите на облагородяване на косъма по-съществена роля играят фибрилите.

Циментиращото вещество се характеризира с високо съдържание на *цистин*, *треонин* и *серин* и незначително съдържание на *аспарагинова* киселина, *левцин* и *лизин*. Здравото свързване на фибрилите посредством циментиращото вещество и посредством многобройните междуфибрилни и междумолекулни ковалентни, електровалянтни и водородни връзки води до изграждането на цялостната структура на корковия слой, която се отличава със своята монолитност и здравина.

II. Строеж и състав на вълнените влакна

1. Морфологичен строеж на вълнените влакна

Под наименованието *вълна* разбираме влакнестата покривка на кожата на някои млекопитаещи животни. В зависимост от природата на овцата и условията на отглеждане, вълнените влакна се състоят от няколко слоя: *люспест* - най-горен слой, *корков* - образуващ скелета на влакната и *сърцевинен* - заемащ централна част на влакното. Двата първи слоя се намират във всички видове влакна, докато сърцевинният слой е характерен само за грубите вълнени влакна.

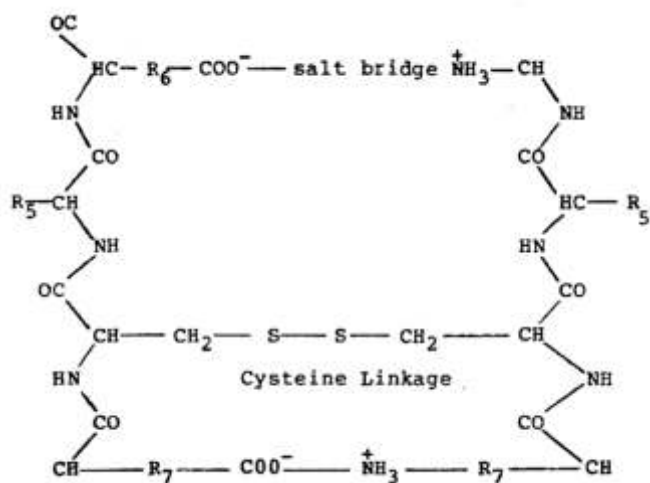
2. Химичен състав и строеж на вълнените влакна

Вълната, както и всички естествени влакна от животински произход е изградена от белтъчни вещества. Основното белтъчно вещество, от което се състои вълненото влакно е *кератина*. Доказано е, че около 25 различни по вид аминокарбоксилни киселини влизат в състава на белтъчните вещества, изграждащи вълнените влакна. Структурната особеност на всяка аминокиселина се определя от природата на радикала R , а той от своя страна определя големината и характера на страничните разклонения на полипептидната верига на кератина.

Природата на тези групи в страничните разклонения на полипептидната верига на кератина и аминокиселинния състав на тази верига до голяма степен определят физико-механичните и химични свойства на кератина, както способността му към хидратация, солволиза, а оттам и способността към набъбване и разтваряне и др.

Установено е, че в резултат на химично взаимодействие между страничните вериги на две съседни полипептидни вериги на кератина се образуват различни по характер и здравина междумолекулни връзки като: водородни, йонни и ковалентни връзки - цистинова или дисулфидна.

Наличието на различни по характер междумолекулни връзки определя пространственото положение и конформация на макромолекулата на кератина и дава основание той да се разглежда като един съшит природен белтъчен полимер. Разкъсването на тези връзки може да доведе до изменение в свойствата и деструкция на кератина.



Фигура 27 Връзки в структурата на кератина

Връзката $-CH_2-S-CH_2-$ носи наименованието *лантионинова* връзка и се образува в резултат на цистин-лантиониновата трансформация на дисулфидната връзка. Лантиониновата връзка се изгражда във вид на мост между съседните полипептидни вериги, който е много по-стабилен от дисулфидния.

Едновременното присъствие на $-S-S-$ и $-SH$ групи позволява трансформация между тях, респ. изправяне, къдрене на вълнените влакна или пък преход на междуверижни във вътрешноверижни връзки. При разтягане до 50% от началната дължина α -структурите преминават в β -структури, а след рязко отпускане - преминават в хаотични γ -структури.

III. Свойства на кератина и вълната

1. Химични свойства на кератина и вълната. Кератинизация

Съединяването на аминокиселинните остатъци в полипептидни вериги, завиването на веригите в спирала и групирането на отделните спирали в протофибрили и микрофибрили протича в живите клетки, способни да се размножават. Синтезирането на кератина в живата клетка се регулира и управлява от ядрото. При формирането /ороговяването/ на косъма клетките умират, а ядрата им се дегенерират. Този процес носи названието "*кератинизация*" и се придружава от намаляване на сулфхидрилните групи. Колкото в по-голяма степен се е извършила кератинизацията в дадена морфологичен участък, толкова по-висока е термичната му стабилност. *Температурата на сваряване на кератина* може да служи като мярка за степента на ороговяване.

Свойствата на косъма се определят преди всичко от свободните реакционноспособни групи на кератина, който го изгражда и от особеностите на междумолекулните връзки в структурата му. От значение са също така морфологичната структура на косъма, химическият състав на кератините, изграждащи различните морфологични елементи и наличието или отсъствието на различни видове връзки между тях. Технологичните обработки на косъмната покривка в кожухарското производство, особено процесите на облагородяване и багрене на косъма, както и обработките и багренето на вълнените влакна в текстилното производство, се дължи на високата химическа активност на кератина, резултат от наличието на значителен брой групи и връзки.

1.1. Изменения на кератина под действие на водата

Кератинът, подобно на колагена, в присъствие на вода се хидратира и набъбва. Вълненото влакно е силно хигроскопично. Набъбването е важно условие за протичане на повечето реакции при третирането на кератина, тъй като различни-те вещества проникват полесно, когато той се намира в набъбнало състояние. Поради особения си строеж вълнените влакна набъбват главно напречно. При пълно насищане с влага напречното им сечение достига 118-120% от първоначалния им размер, а дължината се увеличава с 1-2%. Приема се, че водата прониква между фибрилите и полипептидните вериги и причинява набъбване, разрушава някои по-слаби между-молекулни връзки, например водородните и електровалентните, поради което сцеплението между тях се намалява. Ето защо здравината на сухите вълнени влакна е значително по-висока от тази на мокрите.

Предполага се, че структурните изменения при нагряване на кератина в присъствие на вода се извършват предимно в зоните с кристална /подредена/ структура. Колкото в по-голяма степен се е извършила кератинизацията в дадена морфологичен участък, толкова по-висока е термичната му стабилност.

В зависимост от продължителността на процеса и от температурата на водната среда в по-малка или в по-голяма степен настъпва хидролизиране на кератина, което понижава качествените показатели на влакната. Опитно е установено, че при еднаква температура и продължителност на въздействието горещата вода действа по-силно хидролизиращо върху вълнените влакна, отколкото водната пара. Пълното разтваряне на вълнените влакна се постига при едновременно действие на вода, пара и налягане при 200°C.

1.2. Изменение на кератина при сухо нагряване

Вълнените влакна, изсушени краткотрайно при 100°-105°C, загубват влагата си, стават твърди и с понижена здравина. Не се наблюдават чувствителни изменения във физичните и химичните свойства на косъма. При нагряване на α -кератин в сухо състояние при температури по-високи от 180°C, той се превръща в дезориентиран β -кератин, т.е. извършват се конформационни изменения в макромолекулите му. Това се придружава с рязко намаляване на здравината му. При 240°C вълнените влакна напълно се разрушават, а при 300°C започват да горят. Тяхното горене се съпровожда с пламъци, не е равномерно и с мириса на рог.

Сухите кератинови влакна се удължават до 30%, а при повишена t° и влажност до два пъти. Ако се изсушат в опънато състояние те не се свиват, но ако се овлажнят, могат да приемат първоначалната си дължина. При сухо нагряване кератинът проявява много по-голяма стабилност, отколкото в присъствие на вода. Извършват се конформационни изменения в макромолекулите му. Това се придружава с рязко намаляване на здравината.

1.3. Изменение на кератина под действие на киселини и основи

Въздействието на киселините и основите върху кератина и измененията водят до деструкцията му, като степента на деструктиране зависи от вида на обработката и от условията, при които се провежда. Дисулфидните връзки са сравнително устойчиви спрямо действието на киселините. Даже продължителното кипене на кератина в разтвори на силни минерални киселини не води до хидролитичното му разрушаване. Това прави кератина по-малко чувствителен спрямо действието на киселини, отколкото на основи.

Действието на основите върху кератина е по-силно изразено. Разтворимостта на кератина в основи се определя от концентрацията на основата, продължителността на обработката и температурата. Основите действат върху всички видове връзки в кератина. Те разрушават напречните солеви връзки, водородните и електровалентните връзки. Освен това причиняват дезаминиране, като разрушават свободните аминогрупи и отделят амоняк от тях.



При висока температура и висока концентрация на основата се атакуват пептидните връзки в главните молекулни вериги. Най-уязвимото място в кератина при третирането му с основи е дисулфидната връзка, която бързо се разрушава. Смята се, че именно това е главната причина за съществените изменения във физическите свойства и за разрушаването на косъма.

1.4. Изменение на кератина под действие на редуктори

Действието на редуктори върху кератина довежда до чувствителни изменения на някои негови физикохимични и механични свойства, което се използва за облагородяване на косъма или за създаването на изкуствени витки по него. Редукцията на кератина е свързана преди всичко с разрушаване на дисулфидните връзки и присъединяване на нови групи на местата на

освободилите се валентности. Видът на новообразуваната се група зависи от типа редуктор и от условията на процеса. Използват се слаби редуктори като натриеви сулфити и бисулфити, а в качеството на силни редуктори - ронгалит.

Редуцираните влакна намаляват чувствително здравината си, особено в мокро състояние и това е пропорционално на намаляване на цистина.

Обезкосмяването в кожарското производство се извършва с помощта на натриев сулфид, който редуцира дисулфидната връзка и това води до разрушаване на косъма, вследствие разрушаването на напречните мостове между полипептидните вериги на кератина по следния начин:



Всъщност самата редукция не предизвиква разтварянето на косъма. Тя само увеличава разтворимостта на редуцирания кератин в основи.

1.5. Изменение на кератина под действие на окислители

В резултат на действието на окислители върху кератина могат да бъдат атакувани различни видове връзки, функционални групи и аминокиселинни остатъци в структурата му. В най-голяма степен се атакува дисулфидната връзка. Първоначално тя се хидролизира, а след това настъпва окисляване на образуваните се сулфенови и сулфхидрилни групи до сулфогрупи:



Ултравиолетовото облъчване ускорява окислителните реакции и предизвиква силни изменения в свойствата на кератините.

При окисление здравината на косъма силно намалява, тъй като се атакува преди всичко циментиращото вещество на корковия слой, което е по-богато на цистин. Това води до отслабване на взаимодействието между него и фибрилите и до лесното разрушаване на косъма. Разрушаването при тези условия се ускорява още повече в присъствието на медни и железни соли, които действат като катализатори.

При третирането на кератин с окислители се атакуват и някои други връзки и функционални групи. Могат да се окислят остатъци от някои аминокиселини, като тирозин, серин,

триптофан. Това способства за обезцветяване на косъма и за неговата окислителна деструкция.

Възникналите при окислението или редукцията нови функционални групи притежават предимно киселинни свойства ($R-SO_2H$, $R-SO_3H$). При багренето на косъма багрилата се присъединяват към тези групи и образуват нови напречни връзки в структурата на белтъка.

1.6. Изменение на кератина под действие на формалдехид и на соли на тежки метали

Установено е, че при третирането на косъма с формалдехид се подобряват неговите физикомеханични свойства и се повишава устойчивостта на кератина спрямо химични, механични и температурни въздействия. Това се обяснява с взаимодействието на формалдехида с различните функционални групи на кератина, при което възникват нови, здрави връзки между съседните вериги чрез изграждане на метиленови и други мостове. В това взаимодействие особено активно участие вземат групите, образувани в резултат на разпадането на дисулфидната връзка при окислението или редукцията.

Това изграждане на нови, здрави междумолекулни връзки има като резултат възстановяване здравината на влакната, която те отчасти са загубили при окисленито и редукционните реакции. Освен това, формалдехидното третиране се използва в кожухарското производство за фиксиране на определено деформирано състояние на косъма, например при създаване на изкуствени витки. На тази основа е разработен и т.нар. "Панофикс" за облагородяване и изправяне на косъмната покривка на агнешки и овчи кожи.

Обработката на кератина със соли на тежки метали допринася също за заздравяване на структурата му. Това се дължи на изграждането на напречни връзки между активните групи в страничните вериги на белтъка и катионите на тежките метали, особено на тези, които са склонни към комплексообразуване. Такива са солите на *хрома, желязото, живака, медта*. Последните обаче действат като катализатори върху вътрешномолекулните окислително-редукционни процеси и могат да причинат разрушаване на косъма. Изключение в това отношение правят *хромовите соли*.

2. Физични свойства на кератина и вълната

Плътноста на въздушно сухия кератин е $1,3 \text{ g/cm}^3$. Космените влакна са микропорест материал, но с много по-малки пори. Между-влакнестото вещество (матрикса) е аморфно, но има твърда консиситенция, за разлика от влакнестото вещество на колагена. Дисулфидните връзки ($-S-S-$) са къси, ковалентни, здрави. Те предопределят малки разстояния между α -пептидните вериги. Размерите на порите при вълнените влакна са $\sim 96 \text{ nm}$. Вътрешната повърхност на вълната е различна $1 \div 2 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$ за различните по големина молекули поради малкия размер на порите.

Плътноста на кератина се намалява с увеличаване на влагосъдържанието. В сухо състояние средният размер на порите на вълната е около $0,5 \text{ nm}$, а в равновесно оводнено (набъбнало) състояние $\sim 4,0 \text{ nm}$. Тази стойност за колагена е 160 nm в нативно състояние.

Кератинът е лош проводник на електричество. Диелектричната му константа е различна по стойност и перпендикулярна на оста на влакната (анизотропия, поради специфичния влакнест ориентиран строеж).

Почти всички изолатори проявяват трибоелектрични свойства - имат способността да натрупват повърхностни статични заряди. Триенето на кутикулните люспици по тяхната дължина води до образуване на положителни заряди вследствие на разтягащи въздействия върху кутикулните люспици. Обратното въздействие води до натрупване на отрицателни заряди при свиване на кутикулните люспици. Ако кутикулни люспици липсват - триенето в двете посоки натрупва отрицателни товари на повърхността. Тези пиезоелектрични свойства се обясняват със специфичния строеж на кератина в кутикулните люспици - наличие на антипаралелни β -структури.

Особено специфични са **фрикционните свойства** на външната повърхност на вълната - кутикулата и по-точно епикуткулата. Фрикционните свойства на космените влакна и наличието на люспи са една от причините за степването на космите, което зависи от еластичността, дължината, диаметъра, извитостта, предварителната обработка. Люспестостта също така определя блясъка на влакното.

Способността на вълната да се затепва в много случаи е полезно свойство, например при получаване на филцови и филцови прежди или за моделиране на повърхността на артикули от щрайхгарни вълнени изделия. Обаче при много вълнени артикули ефектът на затепване е нежелан.

3. Механични свойства на кератина и вълната

Основната маса от зрелия кератин е съсредоточена в кортекса, в неговите клетки и представява успоредно ориентирани α -спирални образувания от типа $3,7_{13}$. Връзките между тях са дисулфидни. В резултата на дисулфид-сулфхидрилния обмен при разтягане, чрез което може да се достигне двойно по-голяма удължение от първоначалното, α -веригите приемат форми близки до β -структурите.

Механичната здравина на косъмните влакна е много по-голяма в сухо състояние, отколкото в мокро. В мокро състояние здравината се понижава пропорционално с понижаване на съдържанието на дисулфидни връзки. В сухо състояние освен $-S-S-$ връзки якостните показатели на вълната се определят от електрова-лентни и водородни връзки, именно те при овлажняване се разкъсват и отслабват, органичните влакнести структури набъбват. Респективно създаването на нови напречни връзки повишава механичната якост и еластичността на вълната и може да доведе до силно понижаване на склонността ѝ към степване.

Сухите кератинови влакна при обикновени условия увеличават дължината си с 30%, а при повишени температури и влажност (100%) увеличават дължината си до два пъти. Ако се изсушат в опънато състояние те се свиват, но ако се овлажнят, могат да приемат първоначалната си дължина.

Ако резтегнем влакно и го потом във вода при около 100°C , то се свива до около $2/3$ от първоначалната си дължина. Явлението се нар. свръхскъсване и се дължи на преход от β - в γ -структури.

Подобен преход се осъществява от реагенти (окислители, редуктори), способни да разкъсват дисулфидните връзки. Такъв преход осъществяват и вещества, които енергично късат водородни връзки (без разкъсване на дисулфидни), например феноли. В резултат на такова въздействие α -структурата преминава в γ -структура.

Качеството на влакнестата маса на вълната се определя от качеството на вълнените влакна. Последните се охарактеризират в четири групи - тънки, полутънки, полугруби и груби. Дебелината на съответните групи влакна се колебае от $15-20$ до $100 \text{ }\mu\text{m}$. Дължината на влакната може да бъде най-различна от 100 до 200 mm и повече. Почти всички вълнени влакна не са прави, а извити. Колкото те са по-тънки, толкова са по-извити. Якостта им при опън се колебае от 100 до 240 MPa и е повече от 2 пъти по-малка от якостта на памучните и ленени

влакна. Вълнените влакна имат значително по-голяма деформируемост и еластичност, което в някои случаи на употреба компенсира ниската якост. Удължението при разрушаване е 30-40% и повече.

IV. Преработка и приложение на кератина

1. Приложение в текстилното производство

Като суровина в текстилното производство се използва основно овча вълна, мохера, също и така и камилска, заешка, козя вълна и мях. Освен това намират приложение и т.нар. индустриална или табашка вълна, а също и възобновена вълна.

Най-голямо промишлено значение има овчата вълна. Към тънката вълна се отнася мериносовата вълна, която се състои от меки, къдрави влакна с дебелина 10-25 μm . Тя се използва за изработване на меки, фини камгарни платове от типа на муселини, габардини и др., а също така и за фин вълнен трикотаж.

Полутънката вълна се състои от влакна с дебелина 25-37 μm . Тя се използва за изработване на дублета, габардини и други платове.

Полугрубата вълна се състои от влакна с дебелина 37-40 μm . Тя се използва за изработване на камгарни платове.

Сред остригване на вълната, тя се оценява и насочва към съответното производство. Неразчепканата остригана вълна се нарича руно. Суровите вълнени текстилни материали, в това число и вълнените платове, съдържат онечиствания, т.нар. съпътстващи вещества: мазнини, пот, влага, минерални и растителни примеси, пигментни вещества и др., нарени вълнен серей.

След остригването, следва почистване на вълната от растителни примеси. Най-важните процеси, които се включват в технологиите за предварителна подготовка на вълната са: *пърлене; пране* (с топла вода); *избелване; карбонизиране* (отстраняват се примесите от растителен произход с помощта на 4-5% разтвор на сярна киселина); *фиксиране, затепване*.

След подготвителните операции, следва багрене, омасляване и посредством предене се получава вълнената нишка. Чрез преплитане на няколко нишки се получава вълнена прежда, от която може да се плетат дрехи. Посредством тъкане се получават платове, килими, губери и други.

По своите физични и технологични свойства вълната превъзхожда всички видове текстилни влакна. Тя поглъща и задържа влагата най-добре от всички видове влакна. От вълна се

произвеждат различни видове текстилни изделия: горни дрехи, бельо (предимно от заешки пух), завивки, одеала, килими, подплати, технически текстилни изделия, изолации (в строителството).

2. Приложение в кожарското производство

Овчите и агнешките кожи представляват най-важната суровина за кожухарската промишленост. С по-малко значение са: ярешки кожи, заешки и дивечови кожи.

След свалянето на косъмната покривка от животното следват редица процеси на обработка: *консервиране; разрехване; обезмасляване; пиклиране* (цели разрехване на колагеновите влакна); *дъбене; намаляване; багрене; дообработка*.

Кожухарските кожи (със запазване на косъмната покривка) намират приложение за изработване на облекла; покривала и др.

3. Приложение в обувното производство

От вълнените влакна се изработват нетъкани текстилни материали и тъкани като сукно, т.нар. топли подплати и други, които се използват за външни и вътрешни детайли на саята (горната част на обувката), а също и кече, от което се изработват ходилни детайли.

4. Приложение на кератина в медицината

Най-ранната употреба на кератини за медицински цели от китайския билкар Li Shi Zhen датира от 16 век. В неговите книги е описано вещество направено от пепел от изгорена коса, като това вещество е използвано за ускоряване зарастването на рани и съсирването на кръвта, наречено *Xue Yu Tan*, известно също като *Crinis Carbonisatus*.

В началото на XX век са разработени много методи за извличане на кератини, използващи окислителни и редукиционни технологии. Тези технологии за първи път са били прилагани при животински рога и копита, също така са били използвани за извличане на кератин от вълна и човешка коса. Биологичните свойства на екстрактите са довели до повишен интерес към разработването на кератини за медицински приложения, както и сред първите изобретения са били кератиновите прахове за козметични цели, композитни материали и покрития на лекарствени препарати.

Напредъкът в екстрахирането, пречистването и охарактеризирането на кератините води до експоненциалния растеж на кератиновите материали и техните производни. През 70-те години на XX в. са разработени методи за получаване на кератини под формата на: прахове, филми, гелове, покрития, влакна и пени. През 80-те години колагена се превръща в

често използвана биомолекула в много медицински приложения. През 1982 г. японски учен публикува първото изследване относно използването на кератиново покритие за съдово присаждане като начин за елиминиране съсирването на кръвта и прави експерименти върху биосъвместимостта на кератините. Скоро след това двама изследователи от Великобритания публикуват обзорна статия относно използването на кератин като градивен елемент за нови биоматериали. Днес се срещат много изследвания на биокомпозити на база кератин с други естествени или синтетични материали за медицински цели.

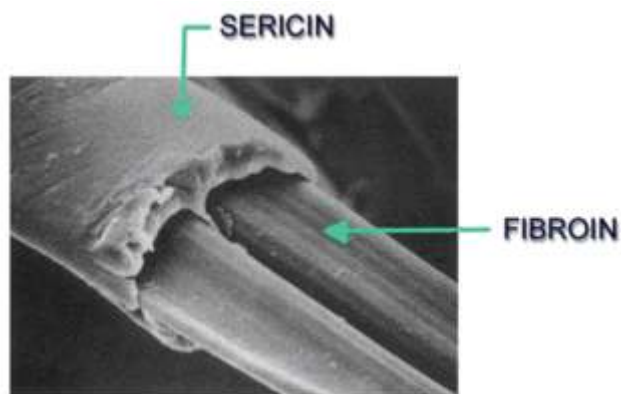
Естествени полимери на животинска основа. Фиброин

I. Естествена коприна - особености

Естествената коприна е изградена от 2 белтъчни вещества: **фиброин** и **серицин**.

Естествената коприна е материал, познат на човека от дълбока древност. Коприната е едно от малкото влакна, синтезирани в природата под формата на нишка от гъсеницата *Bombyx mori*, по-известна като копринената буба, отглеждана в Китай. Това е насекомо с четири мутационни форми: *ййце*, *ларва* или *гъсеница*, *какавида* и *пеперуда*.

Естествената коприна се отнася към групата на влакнестите естествени протеини. За разлика от другите белтъци и целулозните влакна обаче, единствено влакната на естествената коприна представляват единственият природен продукт с нектетъчен строеж. Именно това и начинът ѝ на образуване твърде много я доближават до изкуствените и синтетичните влакна.



Фигура 28 Строеж на влакното на естествената коприна

Копринената нишка, която се изтегля от копринения пашкул, се състои от две нишки, изградени от **фиброин**, разположени една до друга и слепени по между си и покрити отгоре с

белтъчното вещество **серицин**. Средното съдържание на **фиброина** в естествената коприна варира в границите 75-80%, а на **серицина**, съответно 20-25%. Той образува филм върху фибриновите нишки, като така ги защитава от вредни въздействия. Това е причината серицинът винаги да се отстранява от повърхността на влакната. Поради ценните си свойства, серицинът намира разнообразно приложение в козметиката.

Освен тези основни белтъчни вещества, в суровата копринена нишка се съдържат 0,5-0,6% други вещества (*восъци*, *минерални вещества*, *пигменти*), на които се дължи розовият, жълтият, зеленият или оранжевият цвят на суровата коприна. Тези вещества са естествените пигменти, а именно: каротин, ксантофил, флаворин и др. Съдържанието и елементният състав на всички тези вещества зависят от породата и условията на отглеждане на копринената буба.

Състав на суровата коприна:

Фиброин	70-80 %
Серицин	20-30 %
Восъчни вещества	0.4-0.8 %
Влага	10-11 %
Въглехидрати и нишесте	1.2-1.6 %
Неорганични вещества	0.7 %
Пигмент	0.2 %

Белтъчната секреция на копринените жлези на гъсеницата на копринената пеперуда се втвърдява в досег с въздуха под форма на тънка двойна нишка. Съществува разлика между коприната от домашно отглеждана копринена буба и дивата копринена буба *туса* от полудивата дъбова копринена буба или китайската буба. Гъсеницата създава коприна при превръщането си в какавида, по време на което се образува пашкул. Сърцевината на пашкула съдържа ценна нишка, която се размотава.

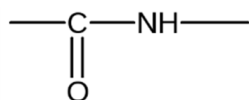
II. Фиброин - структура, строеж и свойства

1. Строеж и структура на фиброина

Фиброинът е основно химично вещество, което определя свойствата и практическата ценност на естествената коприна. Той се отнася към *фибрилярните монодисперсни белтъчни вещества*, чиято молекулна маса достига 370 000 Da.

Коприненият фиброин, като и кератина и колагена, попада в групата на фибрилните протеини, докато серицинът е с подчертано глобуларен строеж. Химическата му структура е била обект на изследвания в продължение на 100 години, но все още не е напълно изяснена.

В състава му се включват аминокиселини като: *глицин, аланин, тирозин* и др. Тези аминокиселинни остатъци са свързани посредством полипептидна връзка:



Рентгеноструктурният анализ показва, че фиброинът се състои от финни частици (мицели) с удължена форма, разположени паралелно на оста на влакната. При тези мицели са налице аморфни и кристални участъци. Отделните участъци са свързани посредством водородни връзки, а също и чрез междумолекулни Ван-дер-Ваалсови сили.

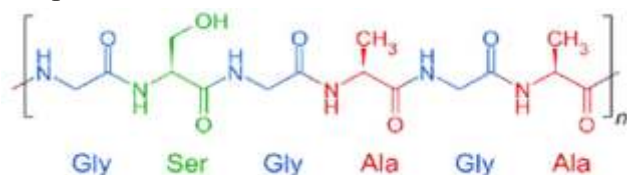
Елементите на надмолекулната структура на копринените влакна са макрофибрили, които са съставени от нанофибрили с форма на хеликс (спираловидни). Нанофибрилите играят важна роля в придаването на здравина в копринените тъкани.

Организацията на полипептидните вериги е изключително сложна и характерна за всеки белтък. Пространствената структура е разделена на 3 нива:

Първична структура

Под първична структура се разбира вида и точната последователност в свързването на α -аминокиселините в полипептидните вериги, от които е изградена молекулата на белтъчното вещество. Аминокиселините, участващи в изграждането на фиброиновата макромолекула са 17, като четири са основни: *аланин 30%, глицин 44%, серин 12% и тирозин 5%*.

Редица автори разглеждат фиброина на естествената коприна като стереорегулярен съполимер, общата формула на който може да се представи по следния начин:



Следователно:



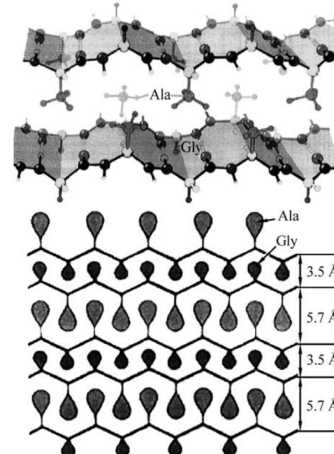
където X е друга, различна от аланин и глицин аминокиселина.

Така изградената полипептидна верига на фиброина, съдържа глицин, аланин, серин, също и други киселини, които се съдържат в значително по-малки количества. Главната полипептидна верига съдържа строго подредени хидрофобни макромолекули с молекулна маса

до 350000 - 370000, и по-малка част с молекулна маса от около 25000, като основните компоненти са полярни аминокиселинни остатъци. Има наличие на странични вериги, на които се пада 19% от масата на белтъчното вещество. Страничните вериги са изградени от неполярни, хидрофобни алифатни въглеводороди (*аланин, левцин, озолевцин, валин, пролин*) и ароматни (*фенилаланин*), полярни хидроксилсъдържащи остатъци от *серин, треонин и тирозин*, карбоксилни групи от *аспаргинова и глутаминова киселина*, amino групи от *лизин* и гуанидинови групи от *аргинин*.

Вторична структура

Вторичната структура определя конформацията на макромолекулната верига. За тази структура е характерно спирализиране на полипептидните вериги. Фиброиновата макромолекула се среща в две форми: α -спирала (α -хеликс) и β -форма (коприна I и коприна II, съответно), съдържа и *аморфна фаза* (хаотични конформационни състояния на случайни глобули). При α -фиброина макромолекулата заема произволна винтообразна форма при разтварянето на коприната, докато при β -фиброина полипептидната верига се намира в максимално опънато състояние, която е основна форма на фиброина. Така, че фракцията от високо подредена (кристална) фаза достига 60-70%. α -Спиралната конформация се формира от вътрешни водородни връзки с хидрофобните фрагменти, разположени по периферията. При β -нагънатата структура макромолекулите се подреждат в паралелни и антипаралелни начини, формирайки нагънат лист (β -лист). Стабилността на β -структурата се дължи на взаимодействието на съседните полипептидни вериги на базата на образуваните водородни връзки, както и на спецификата на аминокиселинния състав на фиброина.



Фигура 29 β -структура на фиброин

Полярните карбоксилни и amino групи във фиброина могат да участват в дипол-диполни взаимодействия и в случая като трансфер на протони, също и в електростатични взаимодействия. Тъй като съдържанието на киселинни и основни групи е ниско, електростатичния фактор не е решаващ във формирането на вторичната структура; но обаче може да е решаващо за разтварянето на фиброина.

Тъй като фиброинът съдържа $\frac{3}{4}$ неполярни хидрофобни amino групи, трябва да бъдат отчетени също и хидрофобните (дисперсионни) взаимодействия, правейки фиброина устойчив към повечето разтворители.

При разтваряне на коприната макромолекулните вериги се преобразуват едни в други, много по-рехави структури в сравнение с основната, облекчаваща дифузията на разтвори и вещества. Те представляват α -спирали, при които се наблюдава спирализиране на полипептидните вериги и фиброиновата макромолекула заема произволна винтообразна форма.

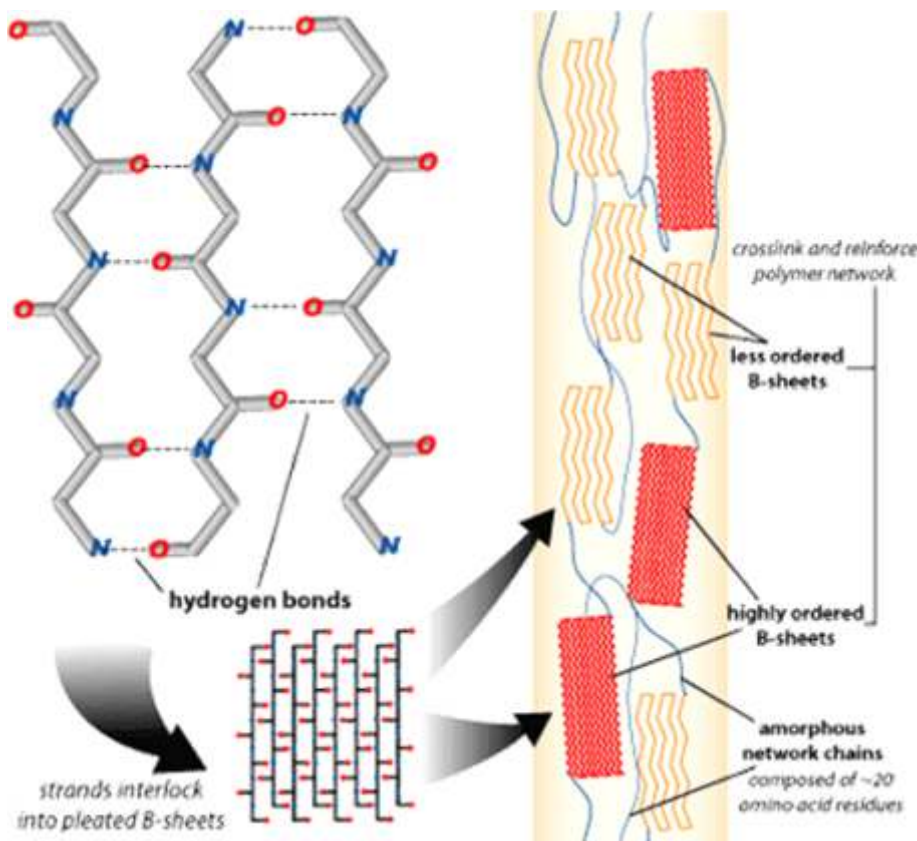
Третична структура

Под третична структура се разбира общото разположение в пространството на единични или няколко полипептидни вериги и получените от тях образувания. Стабилизирането на та-

кава структура е свързано с взаимодействието на страничните разклонения в полипептидната верига.

Участъците от макромолекулите с по-прост аминокиселинен състав взаимодействат по между си, образувайки кристални зони във влакната с плътна опаковка на макромолекулите. Фрагментите с по-сложен аминокиселинен състав взаимодействат по между си и формират по-рехави аморфни области. Колкото макромолекулите на фиброина имат по-малко разклонен строеж, степента на кристалност на копринените влакна е по-висока, отколкото вълнените, и съставлява 40-60%. Има наличие на висока ориентация на полипептидните вериги по оста на влакното. Следователно копринените влакна се разглеждат като двуфазна система, състояща се от кристална и аморфна фаза.

Ориентираните кристални участъци от влакната, състоящи се от полипептидни вериги, съдържат *глицин*, *аланин* и *серин*. Веригите, съдържащи остатъци от *тирозин*, *пролин*, *диамино-* и *дикарбоксилни киселини* възпрепятстват уплътняването на веригите и образуват аморфните участъци на влакната. Групите, разположени в аморфните участъци, са най-достъпни за действието на химични агенти.



Фигура 30 Третична структура на фиброин

2. Свойства на фиброина

Производството на влакна включва отглеждане на култивирана копринена буба *Bombyx mori* и образуването на голямо количество отпадъци (влакна, които е трудно да бъдат отделени от пашкула), които влакна се използват за преработване във филми, изкуствени влакна или материали от нетъкан текстил, посредством разтварянето на фиброина. Върху разтворимостта на фиброина влияе химическия му състав - система от водородни връзки, надмолекулната структура и морфологичните особености на естествените влакна.

2.1. Физични свойства

Фиброинът е белтъчно вещество със специфична маса 1.25, притежава висока здравина и еластичност. В мокро състояние губи до 15% от здравината си. Температурата на встъкляване T_g лежи в температурния интервал 182-184°C. Над 180°C фиброинът започва да се разлага. При нормални условия (20°C и 60% влажност) поглъща 11% влага, а при 100% влажност - до 30%.

Копринената нишка няма еднаква дебелина по цялата си дължина, диаметърът може да варира от 15-25 μm . Коприната има добра разтегливост, която се увеличава в мокро състояние. Специфичната й здравина е 25-50 cN/tex. Здравината на коприната е много голяма и надвишава тази на другите влакна и на памука. Разтегливостта до скъсване е 10-30%. След изваряване копринената нишка се характеризира с бял или леко жълт цвят, матов блясък, голямата мекота и еластичност, поради премахването на серицина. Суровата нишка е във вид на снопче от неусукани и слепени нишки.

Коприната е хигроскопична и затова има добри хигиенни свойства. Характеризира се с висока топлозащитна способност. Тя е много неустойчива на действието на основи и устойчива на действието на разредени киселини, даже разредена солна киселина увеличава блясъка й. Тя проявява устойчивост на студена и на гореща вода, термодеструкция настъпва при 240-280°C. Суровата коприна не е устойчива на действието на микроорганизми и влага.

Изоелектричната точка на фиброина лежи в границите при pH от 3.5 до 5.2, като изоелектричното състояние се характеризира с това, че количеството на положително и отрицателно йонизирани групи е еднакво. В изоелектричното състояние набъбването на фиброина е минимално.

Фиброинът е лош електро- и топлопроводник. Затова естествената коприна се използва за електроизолация. Тъй като съдържа

жа едновременно положителни и отрицателни йони и поема влагата, коприната не създава лесно статично електричество, за разлика от някои други тъкани.

По светлоустойчивост естествената коприна заема едно от последните места сред текстилните влакна. Вълнените и копринените влакна са леки и с добра топлоизолация. Те се багрят много добре. Изключително ценна суровина са за текстилната промишленост. Изделията от вълнени или копринени влакна са хигиенични и красиви на външен вид.

Предимства на фиброина:

- отлични механични свойства;
- изящен гланц (блясък);
- добра биосъвместимост, биоразградимост и биоактивност.

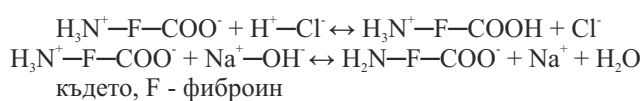
Недостатъци на фиброина:

- мачкаемост;
- деформация;
- неустойчивост на действието на микроорганизми;
- фотостареене и пожълтяване на материята.

2.2. Разтворимост на фиброина. Действие на киселини и основи

Фиброинът се разтваря в редица разтворители, като предварително набъбва и се превръща във вискозен колоиден разтвор, разтваря се също и в някои киселини (напр. фосфорна) - при ниски температури. Вискозният разтвор може да бъде превърнат във фиброиново влакно. Не се разтваря в алкохол, бензен и във вода. Във вода обаче, той има свойството да набъбва, при което масата на влакното се увеличава до 30-35%, а диаметърът до 18,5%, докато дължината само с 1,2-1,3%. При дълго кипене във вода протича частична хидролиза на фиброина, която се засилва в присъствие на киселини и основи.

По своите химични свойства коприната малко се отличава от вълната. Фиброинът проявява амфотерни свойства поради наличието на свободни amino- и карбоксилни групи. Той отлично адсорбира влагата, интензивно набъбва във вода, загубва здравината си при кипене, по-устойчив е на киселини и по-малко към основи. Взаимодействието на фиброина с киселини и основи протича по следната схема:



В резултат на това, в кисела среда фиброинът йонизира и носи положителен заряд, а в алкална среда обратно - има отрицателен товар.

Фиброинът се характеризира с плътна структура, отсъстват дисулфидни връзки, устойчив е на окислителни, в сравнение с кератина. При обработка на фиброин с 3%-тни разтвори на H_2O_2 в продължение на 1-3 часа, дори и при температура 60-70°C, той не деструктира. Но в други случаи, обаче неустойчивостта на фиброина към окислителни се дължи на окислението на хидроксилните групи на тирозина, последвано от деструкция и на пептидната връзка.

Фиброинът е по-чувствителен към действието на основи, отколкото към киселини. Сода каустик (NaOH) най-силно разрушава фиброина. Минимална деструкция на фиброина се наблюдава при обработката му със сапун и амоняк.

Киселини с ниска концентрация при загряване оказват особено деструктиращо действие. Във високи концентрации и при висока температура те разрушават фиброина. Например, концентрирана сярна, солна или фосфорна киселина за кратко време разрушават фиброина. Лесно се разтваря и в органични киселини (мравчена и дихлороцетна). Разреждени органични киселини дори при кипене не деструктират фиброина. Краткотрайна обработка на естествена коприна с разредена 30%-тна оцетна киселина при рН над 3.5 при кипене, води до подсилване на природния блясък на влакното, специфичното криптене и се подобрява опипа на коприната. Действието на киселините зависи както от природата им, така и от температурата, концентрацията и продължителността на обработка.

Фиброинът в концентрирани разтвори на някои соли (хлориди, бромиди, йодиди, нитрати, тиоцианати и др.) набъбва неограничено и образува вискозни разтвори, от които може да се регенерира.

Фиброинът на естествената коприна е способен енергично да взаимодейства с формалдехид за сметка на NH_2 -, OH - и NH - групите с образуване на химична връзка между съседни вериги. Образуването на химична връзка води до повишаване на здравината и понижаване на разтворимостта в основи и загуба на разтворимост в медно-амонячен разтвор.

Фиброинът е устойчив на протеолитични ензими (*трипсин*, *пепсин*), които разрушават белтъците, неустойчив е на действието на бактериите и на гниене.

2.3. Изваряване на естествена коприна с помощта на протеолитични ензими

Изваряването е основна операция в предварителната подготовка на изделия, съдържащи естествена коприна. Целта е да се отстрани

серицинът. Серицинът е разтворим в гореща вода и особено в слабо алкални разтвори. При тези условия фиброинът е устойчив и тази разлика е в основата на методите за изваряване на естествената коприна. Отстраняването на серицина може да се извърши и в кисела среда при висока температура, а също и с помощта на ензими.

Класическият начин за отстраняване на серицина от естествената коприна е изваряване в разтвори на сапун и алкалодействащи средства - натриев карбонат. Количеството на серицина и останалите примеси е 20-32%, а само на серицина 18-26%, т.е. той е основният спътник на естествената коприна. Другите естествени спътници - багрила, въскоподобни вещества и азотсъдържащи водоразтворими вещества са малко и не надвишават 2-4%.

Ензимното изваряване е обработка, която дава като краен резултат копринени влакна, които са по-меки от подлаганите на сапунена обработка, със запазени физикомеханични свойства. Ензимите хидролизират пептидни връзки, образувани от карбоксилните групи на лизина или аргинина, при което се образуват нискомолекулни водоразтворими продукти, които могат лесно да се отстранят при изпиране. Установено е, че значително се подобрява и афинитетът на коприната към реактивни багрила.

2.4. Фотодеструкция на копринени влакна

По светлоустойчивост естествената коприна заема едно от последните места сред текстилните влакна. Първият характерен признак е промяната на цвета. Коприната, която е най-чувствителният на действието на светлината текстилен материал започва да пожълтява след първите два часа на облъчване. Протичащите процеси на фотодеструкция причиняват не само влошаване на външния вид, но и промяна на редица физикомеханични показатели - здравина, устойчивост на триене и др. Фотодеструкционните процеси в протеиновите влакна се предизвикват от слънчевата светлина и са най-чувствителни в UV областта 290-330 nm.

Интерес представлява факта, че коприната, която не съдържа значителни количества *цистин*, пожълтява толкова бързо, колкото и вълната при облъчване, т.е. цистинът не е основната аминокиселина, отговорна за пожълтяването. Една от причините за пожълтяването се дължи на промени в съдържанието на аминокиселини във фиброина по време на облъчване. Аминокиселините *глицин*, *аланин*, *тирозин* и *серин* участват във фотоокислението на коприната. Действието на ултравиолетовите

лъчи понижава съдържанието на *тирозин* и *серин* във фиброина, а количеството на останалите аминокиселини не се променя. Пожълтяването на естествената коприна се обяснява с присъствието на жълт пигмент във фиброина. Под действие на облъчването тирозина претърпява окислителни промени, които могат да инициират вторични фотохимични реакции.

Едни от най-добрите ефекти за повишаване устойчивостта на светлина е използването на ултравиолетови абсорбери. Това са съединения, способни да поглъщат ултравиолетовата част от спектъра и да трансформират погълнатата енергия в топлина. Това са три типа светостабилизатори, а именно: на база бензофенон; на база триазин и на база бензотриазол. Образува се вътрешномолекулна водородна връзка, а полученото съединение може да поглъща определени дължини на вълните в UV-област.

Образуването на хромофорни (цветни) продукти може да бъде забавено в присъствие на UV-абсорбер. Предполага се, че се формират α -кетоацилни групи в основния механизъм на фотохимично поведение на фиброина. За фотостабилизирането им могат да бъдат използвани следните съединения и техни смеси: наночастици от ZnO_2 ; смеси от карбамид и формалдехид; тиогликолова киселина; трифенилфосфин, др.

III. Серицин - химичен строеж и свойства

Двете фиброинови влакна са свързани заедно чрез лепилоподобен протеин, наречен *серицин*.

Данните от аминокиселинния състав показват значителната разлика на серицина в сравнение с фиброина. Аминокиселините *глицин*, *аланин* и *тирозин* в състава на серицина влизат в значително по-малки количества. За серицина е характерно високо съдържание на *оксиаминокиселини* (диамино- и дикарбоксилни). В състава на серицина влизат следните аминокиселини и комплекси: *серин*, *пролин*, *метионин*, *глюкозамин*, *галактозамин* и *хистидин* в по-малки количества и *треонин*, *глутаминова киселина*, *цистин* и *фениламин* в по-големи количества. Съдържанието на *треонин*, *галактозамин* и *глюкозамин* е значително по-високо във вътрешния слой на пашкула, отколкото във външния. Съдейки по аминокиселинния състав серицина е значително по-хидрофилен от фиброина. Връзката между фиброина и серицина се осъществява с

водородни връзки и с небелтъчни компоненти посредством цистинови мостове.

Серицинът е с по-малко съдържание на кристална структура от фиброина и съдържа в по-голямо количество *лизин* и *аргинин*. Това определя изборът на ензими, които биха могли да го разградят.

Серицинът от обвивката на пашкула се състои от две разновидности: α -серицин и β -серицин. α -Серицинът присъства във външния слой на пашкула, докато β -серицинът във вътрешния слой.

Серицинът е неразтворим в студена вода, обаче той лесно се хидролизира, при което се разрушават дългите протеинови молекули до по-нискомолекулни фракции, които лесно се диспергират или разтварят в гореща вода. Серицинът е полезен поради неговите специфични свойства: устойчивост на окисление, антибактериална, UV устойчивост; лесното абсорбиране и освобождаване на влага и др.

IV. Преработка и приложение на коприната

1. Приложение на естествената коприна в текстилното производство

Естествената коприна е сред най-ценните, най-здравите и най-тънките естествени текстилни влакнести материали. В древността коприната се е произвеждала единствено в Китай (отпреди 5 000 години).

За да се използва нишката какавидата се умъртвява с горещ въздух. Прилага се и топлинна обработка за разматаване на бубата. Получава се суровата коприна (съдържаща 75% фиброин и 25% серицин), която преминава през всички механични обработки - предене, тъкане и т.н. На отделните стадии се отделя серицина, като готовите текстилни материали съдържат само фиброин.

Размотаването на коприната и източването ѝ в нишка се нарича свилоточене.

Гладкостта и мекотата на копринената тъкан се дължи на процеса изваряване или премахването на серицина, който покрива фиброина. Неизварената коприна е по-груба и се багри трудно. Шифонът например е грапав, тъй като част от серицина е останал в коприната. Втори определящ фактор за качеството на коприната е броят на усукванията на нишката.

Багрено е друг важен процес. Коприната се багри лесно. Структурата на фиброина позволява на пигментите да проникнат дълбоко, което допринася за отличната устойчивост на цветовете. Освен това, за разлика от синтетич-

ните тъкани, коприната има както положителни, така и отрицателни йони, което означава, че с почти всяко багрило се постигат добри резултати. Коприната може да бъде обагрена преди да се изтъче на тъкачния стан или след това, като вече готова тъкан. При известната техника за багрение *юзен* върху изтъкания копринен плат на кимоно се рисуват на ръка красиви мотиви.

От изключителна важност е широкото използване на различни природни полимери в различни сфери от човешката дейност, това са полизахариди (*целулоза, хитин, техни производни, нишесте* и др.) и протеини (например *копринения фиброин*). Изделията от копринен фиброин показват висока износостойчивост и физикомеханични свойства, допринасяйки за комфорта при носене на дрехите: добрата способност на фиброина за адсорбция на влага, въздухопроницаемост.

Естествената коприна се използва за производство на платове за дамско облекло, мъжки ризи и вратовръзки, чорапи, бельо, трикотаж, декоративни и технически тъкани, шевни конци и плат за парашути.

2. Приложение на естествената коприна в обувното производство

В обувното производство изделията от коприна се използват понякога за лицеви детайли на изящни дамски и детски обувки. Използват се и копринени конци за съединяване на детайли и за декоративни шевове на моделни обувки.

3. Приложение на фиброина и серицина в медицината и козметиката

Коприните представляват уникално семейство от структурните протеини, които са биосъвместими, характеризират се с отлични механични свойства, притежават свойството биоразградимост, биосъвместимост, безвредност, отлични физикохимични, механични и биологични свойства и способността химически да се модифицират. Скоростта на разграждане на копринения фиброин зависи от структурата, морфологията, както и от биологичните и механичните условия на мястото на имплантиране. Скоростта може да се регулира чрез промяна на степента на кристалност, размера на порите, молекулно-масовото разпределение и др. Поради крехката структура на чистия фиброин, неговите физични показатели могат да бъдат повишени чрез смесване с други синтетични или естествени полимери, като поливинилалкохол, колаген, хитозан, желатин, алгинат и др. Тези

композити намират приложение като биомедицински материали за лечение на рани.

Фиброиновите гелове са от голям интерес за доставка на лекарствени средства и приложения в тъканното инженерство. В сегашно време се използват хидрогелове за клетъчни култури и в регенеративната медицина.

Коприната може да се използва за оптични приложения, например за изработване на изкуствена роговица. Във фиброиновите оптични устройства могат да се включат различни други активни белтъчни молекули. Те могат да действат като биосензори и веднъж вградени в решетката на фиброина да остават активни в продължение на години. В създаването на такива устройства, включените биосензорни молекули се свързват с различните молекули (например кислород или някакъв бактериален белтък) и когато това се случи, се променя цвета на светлината, излъчвана от сензора.

Например, едно възможно приложение е имплантирането на копринени оптични влакна, които да пренасят светлина от повърхността на кожата до имплантирани сензори и обратно, които да се свържат с фотодетектори. Вграждането им по време на хирургично отстраняване на тумори, например би помогнало да се следи как се възстановяват тъканите и дали няма признаци за повторни новообразувания.

Коприненото влакно може да се използва и като воден абсорбент, има добра багрилна способност, термоустойчивост, изолационни свойства и блясък. Използва се като суровина за производство на финни текстилни изделия, изкуствени кръвоносни съдове и стерилни медицински конци.

При отделянето на серицина от фиброина, освен че представлява отпадъчен продукт, той може да бъде използван като добавка, особено в козметиката. Той образува овлажняващ, защитен, против бръчки филм върху повърхността на кожата, даващ незабавен, продължителен, изглаждащ, копринен ефект. Използва се в комбинация със синтетични полимери като мембрани, участва в биокомпозити и филми с приложение в медицината.

Гелът, получен от смесването на серицин, фиброин и PVA (поливинилацетат) има отлични влагоадсорбционни и десорбционни свойства и еластичност. Този хидрогел може да бъде използван като подобрител на почви, в медицински материали и превръзки за рани.

Серицинсъдържащи филми се използват и за покритие повърхността на хладилни оборудвания поради техния антизамразяващ ефект.

Друга употреба на серицина е като подобрител на почви, коагулант за пречистване на отпадни води, биокомпозити на база серицин, слънцезащитни препарати, афършейв аерозоли, серицинови прахове за козметиката, като дерматитни инхибитори, защитни филми за рани, за лакове за нокти и за дъвки.

ПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА:

- [1] И. Панайотов, С. Факиров, Химия и физика на полимерите, 2005
- [2] Б. Догадкин, Химия на еластомерите, 1978
- [3] Р. Евтимова, Химия и физика на синтетичните високомолекулни съединения, използвани в обувната и галантерийна промишленост, 1981
- [4] А. Шур, Высокомолекулярные соединения, 1971
- [5] С. Павлов, Н. Чернев, И. Шестакова, А. Касьянова, Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха, 1966
- [6] Е. Джагарова, Технология на каучука, 2000
- [7] Т. Владкова, Анализ и изпитване на еластомери, 1997
- [8] Н. Дишовски, Ингредиенти за каучукови смеси, 2004
- [9] А. Василев, Е. Джагарова, А. Левенсон, Модификация на полимерите, 1979
- [10] Д. А. Кардашов, Синтетические клеи, 1968
- [11] К. Мутафчиева, Д. Иванова, Материали за кожарското и обувното производство, 2008
- [12] В. Кулезнѐв, Смеси полимеров, 1980
- [13] Э. Северс, Реология полимеров, 1966 (под редакция А. Малкина)
- [14] Д. Кардашов, А. Петрова, Полимерные клеи, 1983
- [15] Х. Бечев, Физика на полимерите, 2007
- [16] П. Цветков, Технология на обувното и галантерийното производство, 1982
- [17] М. Незнакова, Текстилно материало-знание, 2010
- [18] М. Пешева, Л. Папазян, Основи на кожарското и кожухарското производство, 1990
- [19] Р. Драганова, С. Ненкова, Химия и структура на растителните тъкани, 2002
- [20] Р. Дечева, Основи на текстилното облагодяване, 1989
- [21] К. Димов, Химия и технология на химичните текстилни влакна, 1960
- [22] Б. Вульфхорст, В. Фукин, Б. Бузов, Текстильные материалы производство и строение, 2002
- [23] Д. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов, 1968
- [24] С. Мидлин, Технология производства полимеров и пластических масс на их основе, 1973
- [25] В. Воровъев, Технология полимеров, 1971
- [26] М. Пешева, Химия и физика на суровата кожа и дъбилните вещества, 1982
- [27] Д. Иванова, М. Колева, Технология на кожите - II част, 2013
- [28] Р. Бечева, Текстилна химия I част, 2005
- [29] С. Енев, Химична технология на текстилните материали, 1979
- [30] K. Chawla, Fibrous Materials, 2nd Ed., Cambridge Uni. Press, 2016, ISBN: 9781139342520
- [31] K. Sindhy, R. Prasanth, V. Thakur, Medical Applications of Cellulose and its Derivatives: Present and Future; Nanocellulose Polymer Nanocomposites (book), 2014
- [32] E. Khor, Biomaterials, 18, 2, p.95-105, 1997
- [33] B. D. Rather, A.S. Hoffman, F.J. Shoen, J. Lemons, Biomaterials science - An Introduction to Materials in Medicine, USA ISBN: 0-12-582460-2, 1996
- [34] E. Jabbari, M. Khakpour, Biomaterials, 21, p. 2073-2079, 2000
- [35] S. Krimm, J. Bandekar, Adv. Protein Chem., 38, p.181, 1986
- [36] A. Sionkowska, Current research on the blends of natural and synthetic polymers as a

- new biomaterials, J. Progress in Polymer Science, 36, p. 1254-1276, 2011
- [37] J. Rouse, M. Van Dyke, A Review of Keratin-Based Materials for Biomedical Applications, Materials J., 3, p. 999, 2010
- [38] Yu Qi, Hui Wang, Kai Wei et al, A Review of Structure Construction of Silk Fibroin Biomaterials from Single Structure to Multi-Level Structures, Int. J. Mol. Sci., 18(3), 237, 2017
- [39] Hao Zhang, Lig-Li, et al, Preparation and Characterization of Silk Fibroin as a Biomaterial with Potential for Drug Delivery, J. of Translational Med., 10(1), 117, 2012