



Зберігання та переробка продукції

УДК 611.781: 616.594.1

© 2015

В.В. Гавриляк,
кандидат сільсько-
господарських наук

П.В. Стапай,
доктор сільсько-
господарських наук
Інститут біології
тварин НААН

Г.М. Седіло,
член-кореспондент НААН,
доктор сільсько-
господарських наук
Інститут сільського
господарства Карпатського
регіону НААН

СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО СТВОРЕННЯ ВОВНЯНИХ ВОЛОКОН ІЗ НОВИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Мета. Проаналізувати дані щодо способів поліпшення вовняних волокон завдяки наданню їм комплексу нових фізико-хімічних властивостей. **Методи.** Біохімічні, статистичні. **Результати.** Установлено, що перспективними є модифікація поверхні вовни за допомогою фізичних і хімічних чинників, виробництво «інтелектуального» текстилю, а також використання кератинів волокна як матриці для створення біоматеріалів. Запропоновано ефективний спосіб солюбілізації вовняних волокон, який дає змогу отримати фракцію мікрофібрилярних протеїнів як основу для нанотехнологій. **Висновки.** Інноваційні технології забезпечать надання конкурентних переваг текстильним матеріалам завдяки модифікації вовняної сировини.

Ключові слова: вовняне волокно, модифікація, фізико-хімічні властивості, кератин.

Обсяг світового ринку вовни нині становить приблизно 4 млрд доларів США, що втричі менше, ніж в 1990 р. Таке падіння виробництва цієї сировини протягом останніх 20 років зумовлено зменшенням поголів'я овець в Австралії та Новій Зеландії. Відповідно частка вовни у виробництві і використанні текстильних волокон різко зменшилася і у багатьох галузях була замінена дешевшими волокнами [2].

Незважаючи на те, що вартість тонкої вовни нині залишається у 3–4 рази більшою від цін на синтетичні волокна, готова продукція, виготовлена з неї, у кілька разів перевищує вартість вовни як сировини і забезпечує функціонування легкої промисловості, торгівлі, транспорту та ін. Слід зазначити, що

серед споживачів також підвищується попит на природні та екологічно чисті матеріали, яким повністю відповідає вовна. Проте, щоб їй витримувати конкуренцію із синтетичними волокнами, необхідне розроблення інноваційних технологій, за допомогою яких можна надати конкурентних переваг текстильним матеріалам саме завдяки модифікації вовняної сировини, або створювати на основі кератинів нові функціональні матеріали, які нині затребувані у медицині, косметології, електроніці.

Мета роботи — аналіз наявних даних щодо способів поліпшення фізико-хімічних і технологічних властивостей вовняних волокон, а також їх використання для нанотехнологій.

Методи досліджень — біохімічні, статистичні.

Результати досліджень. Вовняне волокно практично на 95% складається із кератину, одного із найпоширеніших фібрилярних протеїнів, який від інших структурних протеїнів відрізняється вмістом цистину (7–20% від загальної суми амінокислот). Залишки цієї амінокислоти утворюють між- та внутрішньомолекулярні дисульфідні зв'язки, за допомогою яких формується компактна 3-вимірна структура, яка надає кератинам стійкості до хімічних впливів та дії ензимів. З іншого боку, наявність великої кількості дисульфідних зв'язків (0,8 мМоль/г) є основою для багатьох хімічних модифікацій волокна, які істотно впливають на його фізико-хімічні властивості [14].

Отже, вовняне волокно є природним біокомпозитом, у якому поліпептидні ланцюги кератинів відіграють роль матриці, а кератин-асоційовані протеїни — армуючої речовини та забезпечують широкий спектр структурно-механічних властивостей, характерних для технологічних композитних матеріалів. Нині не існує жодного синтетичного волокна, яке мало б аналогічні теплоізоляційні, дихальні та вологопоглинальні властивості [6]. Вовняні волокна безпечні для здоров'я і здатні до біодеградації. Загалом, вовна має унікальну мікроморфологію, головною перевагою якої є наявність у структурі кератину багатьох функціональних груп — карбоксильних, гідроксильних, амідних, а також тіолових/дисульфідних порівняно до синтетичних волокон, які, як правило, монофункціональні, що значно обмежує можливості для їх модифікації.

Інноваційні підходи до створення вовняних волокон із новими фізико-хімічними властивостями, насамперед, передбачають формування функціонального покриття поверхні вовни з бажаними властивостями, зокрема, антимікробної, гідрофобної, вогнестійкої, здатної до самоочищення, стійкої до усадки та ін.

Вовняне волокно ззовні вкрите шаром ліпідів, які надають його поверхні гідрофобних властивостей. Недавно було розроблено ряд інноваційних технологій, які ґрунтуються на зміні властивостей поверхневого шару волокна способом видалення цього ліпідного шару. У результаті утворюється протеїнова поверхня волокна з функціональними групами, до яких ковалентно можна приєднувати різноманітні компоненти. Такі волокна набувають нових властивостей і мають більший

потенціал довговічності [4, 5].

Важливим напрямом для модифікації вовняних волокон є використання нанотехнологій, що дають змогу фіксувати мікро- і наночастинки на їх поверхні для надання різноманітних ефектів. Утворення реакційно здатних груп на поверхні вовняного волокна у результаті оброблення ультрафіолетовим випромінюванням, озоном чи високоефективною плазмою використовують для ковалентного приєднання наночастинок аргентуму, силіцію, титану. Зокрема, наночастинки аргентуму, який має антибактеріальні властивості, електро- і теплопровідність у складі біоносіїв, можна широко застосовувати в медицині, косметології та електронній промисловості [1].

Для специфічної модифікації поверхні вовняних волокон застосовують широкий спектр ензимів. Перевагою їх використання є екологічність. Ензимні оброблення використовують, насамперед, проти звалювання, усадки вовняних волокон. Так зване біополірування поверхні волокна за допомогою протеолітичних ензимів дає змогу видалити компоненти волокон, які виступають, і, тим самим, зменшити їх здатність до звалювання [3].

У результаті оброблення поверхні вовняного волокна високочастотною плазмою поліпшується його здатність до зволоження, фарбування, стійкість до звалювання. Хімічне оброблення з використанням озону окиснює поверхню і змінює йонний баланс, що поліпшує пластичність і реактивність поверхні волокна, хлорування посилює його сорбційні характеристики, а оброблення пероксидом водню та кислотними ангідридами — здатність волокна до фарбування [7].

Пспективними є і нанотехнології, які

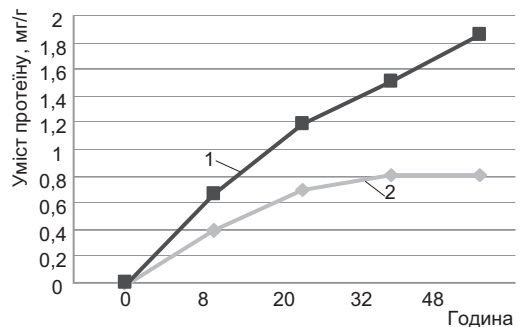


Рис. 1. Ступінь екстракції протеїну залежно від її тривалості: 1 — сечовина+тіосечовина+2-ME; 2 — ТГК+сечовина

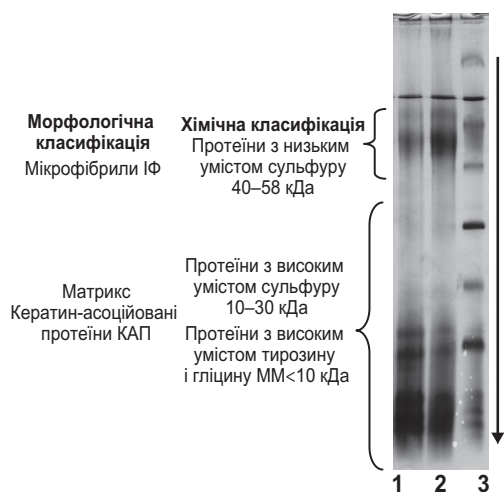


Рис. 2. Електрофореграма протеїнів: 1–2 — екстрагованих із вовняних волокон; 3 — маркер молекулярної маси

використовують під час виробництва «інтелектуального» текстилю, причому у промислово розвинутих країнах світу відбувається зміщення пріоритетів, зокрема, виробництво традиційного текстилю замінюють саме «інтелектуальним». Так, компанія «Woolmark» (світовий лідер з випуску високоякісних виробів із мериносової вовни) виробляє товари з маркуванням «Woolscience», які містять вовняні волокна із принципово новими властивостями. Застосування технологій мікроінкапсулювання ароматичних речовин у вовняне волокно дає змогу виробляти товари із запахами, причому ці капсули стійкі до дії вологи, прання та хімічного чищення.

Застосування методу електропрядіння (електроспінінгу) природних протеїнів дає можливість отримати нановолокна, які за своєю структурою подібні до позаклітинного матриксу. Так, створені на основі кератину/фіброїну нановолокна нині використовуються у тканинній інженерії для виготовлення каркасів і очищення води від важких металів.

У літературі існують численні повідомлення про можливість використання кератину вовняних волокон для створення біосумісних наноматеріалів, що надзвичайно важливо для розвитку нанотехнологій. В їх основі лежить здатність екстрагованих кератинів до самозбирання і полімеризації у складні 3-вимірні структури, а існування вільних функціональних груп забезпечує іммобілізацію біологічно активних речовин,

або модифікацію таких каркасів [8, 10, 12]. Як матрицю переважно використовують мікрофібрилярну фракцію, або α -кератозу, виділену з волокон. Проте ключова проблема полягає у тому, щоб підібрати відповідний розчинник, здатний перевести фібрилярні протеїни у розчин. Як правило, з цією метою використовують суміш розчинників, у яких компоненти мають різні функції, наприклад, один складник розриває водневі зв'язки, інший — дисульфідні.

Для порівняння ефективності екстракції кератину з вовняних волокон нами було застосовано розчин 0,2 М тіогліколевої кислоти із 8 М сечовиною (pH 11) і розчин, що містив 2,6 М тіосечовину, 5 М сечовину та 2-меркаптоетанол (pH 8,5).

Ступінь екстракції кератину із вовняного волокна залежить від її тривалості і складу розчинника (рис. 1).

Додавання тіосечовини до буферної суміші, що містила сечовину та 2-меркаптоетанол, сприяло збільшенню кількості екстрагованого протеїну з волокна практично удвічі, тоді як уміст екстрагованого кератину за дії тіогліколевої кислоти та сечовини не перевищував 1 мг/г.

Проведено електрофоретичний аналіз екстракту кератину, отриманого після оброблення вовняних волокон 2-меркаптоетанолом за наявності тіосечовини і сечовини (рис. 2).

На електрофореграмі видно характерне розділення протеїнів принаймні на 8 смуг. Нами ідентифіковано протеїни інтермедіальних філаментів типу I і II з молекулярною масою 45–65 кДа та кератин-асоційованих протеїнів з молекулярною масою 10–30 кДа. Морфологічно протеїни інтермедіальних філаментів належать до мікрофібрилярних (або протеїнів з низьким вмістом сульфору), а кератин-асоційовані протеїни — до протеїнів з високим вмістом сульфору, тирозину і гліцину.

Слід зазначити, що такий розчин кератинів можна використати для створення тонких плівок для прикріплення фібробластів та їх проліферації [12], губок для іммобілізації біологічно активних речовин [11], гідрогелів для регенерації периферичних нервів [13], фільтрів для зв'язування важких металів [9]. Нанодисперсії фібрилярних протеїнів застосовують і у складі композиційних матеріалів для шліхтування тканин, а фарбування виробів, попередньо оброблених розчином кератину, значно підвищує адсорбцію барвника.

Висновки

Світові тенденції свідчать, що попит на функціональні тканини та «інтелектуальний» текстиль зростатиме і надалі. Ключовим фактором для споживачів буде і рух у бік використання природних та

екологічно чистих матеріалів. Це означає, що цільова модифікація вовняних волокон і створених на їх основі біокомпозитів із новими функціональними властивостями зростатиме.

Бібліографія

1. Аршакуни А.А. Наноматериалы на основе природных белковых волокон/А.А. Аршакуни, С.П. Губин//Неорганические материалы. — 2010. — Т. 46, № 7. — С. 818–826.
2. Беженар И.Н. Мировые тенденции и перспективы развития овцеводства в Украине. — [Электронный ресурс]/И.Н. Беженар/Sci-article. — 2014. — № 13. — Режим доступа до журн.: <http://www.sci-article.ru/stat.php>
3. Ammayappan L. Eco-friendly surface modification of wool fabric for its improved functionality: An Overview/L. Ammayappan//Asian J. of Textile. — 2013. — V. 3, № 1. — P. 15–28.
4. Covalent modification of the wool fiber surface: Removal of the outer lipid layer/Meade S.J., Dyer J.M., Caldwell J.P., Bryson W.G.//Textile Research Journal. — 2008. — V. 78, № 11. — P. 943–957.
5. Covalent modification of the wool fiber surface: The attachment and durability of model surface treatments/Meade S.J., Caldwell J.P., Hancock A.J. [et al.]//Textile Research Journal. — 2008. — V. 78, № 12. — P. 1087–1097.
6. Hearle J.W.S. A critical review of the structural mechanics of wool and hair fibres/J.W.S. Hearle//International Journal of Biological Macromolecules. — 2000. — V. 27. — P. 123–138.
7. Lewis D.M. The coloration of wool//Advances in wool technology/Ed. N. A. G. Johnson, I. M. Russell. — Woodhead Publishing Limited, 2009. — P. 183–217.
8. Photochemical crosslinking of soluble wool keratins produces a mechanically stable biomaterial that supports cell adhesion and proliferation/L. Sando, M. Kim, M.L. Colgrave [et al.]//J. Biomed. Mater. Res. — 2010. — V. 95, № 3. — P. 901–911.
9. Porous Morphology and Selective Metal-Adsorption of Burned Human Hairs/B.J. Ha, S.M. Kim, Ch.R. Kim, O.-S. Jung//Bull. Korean Chem. Soc. — 2010. — V. 31, № 6. — P. 1459–1460.
10. Preparation of scaffolds from human hair proteins for tissues-engineering application/V. Verma, P. Verma, P. Ray, A.R. Ray//Biomed. Materials. — 2008. — V. 3. — P. 250–257.
11. Rapid fabrication of keratin-hydroxyapatite hybrid sponges toward osteoblast cultivation and differentiation/A. Tachinaba, S. Kaneko, T. Tanabe, K. Yamauchi//Biomaterials. — 2005. — V. 26. — P. 297–302.
12. Rouse J. A review of keratin-based biomaterials for biomedical application/J.G. Rouse, M.E. Van Dyke//Materials. — 2010. — V. 3. — P. 999–1014.
13. The use of keratin biomaterials derived from human hair for the promotion of rapid regeneration of peripheral nerves/P. Sierpinski, J. Garrett, P. Apel [et al.]//Biomaterials. — 2008. — V. 29. — P. 118–128.
14. Wolfram L. Human hair: A unique physicochemical composite/L. Wolfram//J. Am. Acad. Dermatol. — 2003. — V. 48. — P. S106–S114.

Надійшла 24.02.2014.