

Stanovení přenosu kontinuálního síťového reaktoru

Assesment transmission continuous reticular acceleration

Jaroslav Pytlík

Bakalářská práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky
Ústav automatizace a řídicí techniky
akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Jaroslav PYTLÍK
Studijní program: B 3902 Inženýrská informatika
Studijní obor: Automatické řízení a informatika
Téma práce: Stanovení přenosu kontinuálního síťového reaktoru

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii související s vytvrzovací reakcí opracované kolagenní masy s vhodnými síťovadly.
2. Provedte zhodnocení současného stavu řešené problematiky.
3. Navrhněte kvantitativní model síťovací reakce.
4. Na základě simulačních výpočtů stanovte matematický model průtočného reaktoru s vyloučením brzdících účinků difuze síťovadla v kolagenní mase.
5. Po provedené linearizaci kvantitativního modelu reaktoru stanovte jeho přenosovou matici (přenos).
6. Vypracujte zhodnocení a závěr.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Bailey,E.,J.: Biochemical Engineering Fundamentals, 2.ed.McGraw-Hill Int.Ed. N.J. (1986)
2. Branden,C.,Tooze, J.: Introduction to Protein Structure 2.ed. Pub. Garland publishing , Inc.(1998)
3. Hájek,M.,Michal,J.: Kybernetika, skriptum VŠCHT Praha (1986)

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc.
Ústav automatizace a řídicí techniky

Datum zadání bakalářské práce:

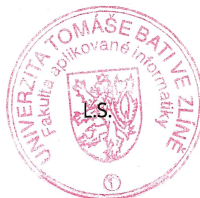
22. února 2008


Termín odevzdání bakalářské práce:

6. června 2008

Ve Zlíně dne 22. února 2008


prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
děkan




prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Pytlík, J. Stanovení přenosu kontinuálního síťového reaktoru, Bakalářská práce, Zlín 2008
Práce se zabývá využitím zvířecích kůží v kožedělném průmyslu. Za klíčovou složku z nich je kolagen, který za pomoci síťovací reakce formaldehydu získá vlastnosti pro vytvoření obalové fólie na salámy, párky, atd. V teoretické části za pomoci literární studie, se zhodnotí současný stav problematiky. V praktické části přichází teoretické výpočty síťovací reakce.

Klíčová slova:

Kolagen, síťování, obalové fólie

ABSTRACT

Pytlík, J. Assesment transmission continuous reticular acceleration, Baccalaureate thesis, Zlín 2008

This work deal with usage hides in boot industry. The collagen is key komponent of these ones, which with the help of networking reaction formaldehyde regaining characteristics for creation packaging film on salamis, franks, and so on. With the help of literary study in theoretic parts, oneself evaluate actual state of problems. It comes theoretic calculations networking response in practical parts.

Keywords:

Collagen, crosslink, packaging sheeting

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce prof. Ing. Karel Kolomazník DrSc. za rady a připomínky včetně doporučení literatury, které přispěli významnou měrou ke zdárnému průběhu práce. Velmi děkuji svým rodičům za trpělivost a podporu.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně 26.5.2008

.....
Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU	10
1.1 ZHODNOCENÍ LITERÁRNÍ STUDIE	17
2 CÍLE BP	19
II PRAKTICKÁ ČÁST	20
3 TEORETICKÉ VÝPOČTY	21
3.1 MODEL SÍŤOVACÍ REAKCE.....	21
3.2 MATEMATICKÝ MODEL PRŮTOČNÉHO REAKTORU	24
3.3 LINEARIZACE	25
3.4 MODEL PRO ŘÍZENÍ.....	30
ZÁVĚR	31
CONCLUSION	32
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	33
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	34
SEZNAM OBRÁZKŮ	35
SEZNAM TABULEK	36

ÚVOD

Ve zpracovatelském kožedělném průmyslu je hlavní náplní odchlupení kůží a jejich následné využití. Zatímco chlupy se používají např. k výrobě klobouků, samotné kůže obsahují látky jako želatina, která se využívá v potravinářství, do lepidel a klišů.

Pro nás nejzajímavější složkou z kůže je kolagen, jenž pomocí síťovací reakce formaldehydu získává vlastnosti, kdy se vytvoří obalové fólie na salámy, párky atd. Jateční průmysl produkuje vedle hlavního tovaru také vedlejší produkty, z nich nejcennější jsou surové kůže - hlavní surovinou pro koželužský průmysl. Koželužskými operacemi se proměňuje surová kůže na useň, která je hlavní surovina pro obuvní, galanterní, případně textilní průmysl. Přestože koželužský průmysl zpracovává odpady masného průmyslu, také sám produkuje odpady. Nejdůležitější z nich jsou nečinné odpady vznikající při loužení - odchlupování surové kůže. Jednotlivé kousky odchlupené kůže jsou využívány pro výrobu různých druhů želatín (potravinářské, fotografické, farmaceutické) a technického klišu. V současné době má význam pouze farmaceutická želatina pro výrobu substrátů. Převážná část odpadů holiny - klišovka, slouží jako hlavní surovina pro výrobu jedlých kolagenních střívek. Klišovka přicházející do zpracovatelských závodů vyrábějících střívka se dlouho louží ve vápenném mléku - kaši, jejímž účelem je homogenizace suroviny. Po skončení následuje odvápnování praním měkkou vodou (neobsahuje soli) a poslední zbytky vápna se odstraní chemickým odvápněním. Následný proces je extrakce odvápněné suroviny do nevytvrzeného střívka. Konečné užité vlastnosti tzn. žádoucí pevnost a varu vzdornost se dosáhnou síťováním kolagenní bílkoviny. Síťovací reakce je tedy v celém komplexu zpracování klišovky nejdůležitější reakcí, neboť dodává danému produktu žádoucí vlastnosti.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU

Tato část práce se zabývá popisem řetězových reakcí mezi kolagenem a dalšími sloučeninami, všeobecně nazvané síťování. Předním cílem této části je více se seznámit s kolagenovou strukturou, hlavní surovinou pro výrobu kolagenové fólie a odpovídajícími síťovacími reakcemi kolagenu. Hlavním zdrojem informací o síťování kolagenových bílkovin je literární studie. Řešení problematiky je zkomplikované nepředvídatelností reakcí kolagenu s dalšími činiteli. Hlavním důvodem pro toto tvrzení je, že kolagen pochází z přírody. Vlastnosti tohoto materiálu jsou dány od historie jejího původu. A tak výroba a technický popis se stávají velmi obtížnými.

Na začátku této části jsem zkoumal chemické složení kolagenu. Je zřejmé, že znalost této hmoty ulehčuje zkoumání dalších postupů a procesů. V dnešní době rozeznáváme 19 druhů kolagenů [1]. Každý typ kolagenu můžeme nalézt v různých částech lidských a živočišných těl. Tabulka 1.1 udává přehled hlavních kolagenových druhů a jejich zdrojů.

Tabulka 1.1 Hlavní kolagenové druhy a jejich zdroje

Typ kolagenu	Zdroj
I	Kůže, šlachy, kosti, tkáň, placenta
III	Kůže, tkáň, placenta
V	Kůže, tkáň, placenta, šlachy, rohovka
VI	Kůže
XV	Kůže
XVI	Kůže, kosti
XVII	Kůže
XVIII	Kůže

Tabulka uvádí typy kolagenu používané v průmyslu. Nejznámějším a nejlépe prozkoumaným je typ I, jenž je hlavní stavební jednotkou všech zvířecích kůží a spolu s typem II a III vlastní vláknitou strukturu. Zatím bylo nalezeno 20 různých stupňů pořadí

aminokyselin v různých typech kolagenu používaných v průmyslu. Nejčastěji u kolagenu z kůže hovězích, ovčích a kozích. Hlavní surovinou pro kolagenové fólie v potravinovém průmyslu jsou hovězí kůže, proto budu brát v úvahu kolagen pouze z nich. Tabulka 1.2 ukazuje typické složení aminokyselin hovězího kolagenu.

Tabulka 1.2 Složení amino kyselin v hovězím kolagenu

Značka	Jméno amino kyseliny	Obsah (mol %)
HYP	Hydroxyprolin	9,4
APS	Kyselina Asparagová	4,6
THR	Threonin	2
SER	Serin	3,1
GLX	Kyselina Glutamiková	7,6
PRO	Prolin	12,2
GLY	Glycin	33,5
ALA	Alanin	12
VAL	Valin	1,7
MET	Methionin	1
ILE	Isoleucin	1,1
LEU	Lucin	2,2
PHE	Phenylalanin	1,1
HIS	Histidin	0,3
HYL	Hydroxylysin	0,8
ARG	Arginin	5,2
LYS	Lysin	2,5

Struktura kolagenu typu I může být rozdělena do čtyř úrovní. [1] Prvořadou strukturou je pořadí aminokyselin v polypeptických řetězcích, které tvoří spirály. Hlavně

opakovaným pořadím aminokyselin v polypeptickém řetězci je GLY-X-Y, kde X a Y mohou být jakékoliv další aminokyseliny, ale nejpravděpodobněji jimi jsou prolin a hydroxyprolin. Ve skutečnosti může být kolagen uvažován jako polytripeptid s glycinem v každé třetí pozici polypeptidového řetězce. Důležitou vlastností kolagenu je obsah aminokyselin, prolinu a hydroxyprolinu. Kombinace prolin-prolin je charakteristická pro genetický kód. V průběhu kolagenové biosyntézy byl glycin-prolin-hydroxyprolin vytvořen v první fázi, pak následovala oxidace prolinu do hydroxyprolinu. Obsah hydroxyprolinu v třetí pozici polypeptického řetězce je jedinečnou vlastností pro každý typ kolagenu a určuje termodynamickou stabilitu, vyjádřenou teplotou tavení. Obsah hydroxyprolinu v kolagenu typu I může být až 10 mol %. Sekundární struktura znamená obecné uspořádání polypeptických řetězců. Každý kolagenový prvek v jeho sekundární struktuře se vine v prostoru nalevo. Terciární struktura kolagenu se týká komplexního uspořádání polypeptického řetězce. Tři kolagenové řetězce vytvoří trojitou spirálu, která je základním útvarem či stavební jednotkou nazvanou tropokolagen. Ačkoliv, je ve všech typech kolagenu trojitá spirála pravidelným výsledkem charakteristického tripeptidu, molekula obsahuje dlouhé, neposloupné pořadí s názvem telopeptidy, mající kulovitou strukturu. Tyto části kolagenu se můžou vyskytovat u všech tří koncových N a C tropokolagenů v kolagenu typu I. Další vlastnost kolagenu je pořadí O-glycosylatonu u hydroxylysinových postavení. V mnoha případech se připojí disacharidový galactosylglukóza.

[1] Struktura kolagenu trojité spirály byla definována v předcházejících padesáti letech, především z rozsáhlého schématu rentgenového vlákna kolagenu a příbuzných syntetických polypeptidů. Díky těmto poznatkům došlo k prvnímu publikování. Základní informací byla jednotka o délce 2,89 Å z aminokyseliny. Difrakční schémata ukázala specifické pořadí polyprolinů. Jiní autoři experimentují se spirálovým prostorem a ukázali, že kolagenová struktura s vysokým obsahem prolinů má stabilní termodynamický bod. Kolagenové molekuly vytvářejí mikrovlákná a postupně se seskupují do větších struktur postraních shluků. Koncové kolagenové vlákno s průměrem 100 nm se skládá ze 7000 molekul. Dalším důležitým zjištěním je, že hustota vláken z kůže je ještě vyšší než v dalších kolagenových substrátech.

Proteinová vrstva ukazuje konstrukční pevnost, která je nezbytná pro biologickou činnost. Tuto pevnost lze srovnávat s pevností krystalové nízkomolekulární směsi. Krystal je stálý při zahřívání do určité teploty, pak se roztaví. Bílkovinná spirála je také stálá

do určité teploty, pak se spirála poruší v nepravidelné vynutí. Síly poutající nebo zpevňující spirálu jsou často vodíkové vazby, Van der Waals síly a opačné elektrolytické náboje. Všechna tato pouta jsou nekovalentní a současně se poruší po zahřátí nad určitou teplotu. Také pH hodnota přísady z organických rozpouštědel a pracích prostředků, má vliv na pevnost vazeb.

Z průmyslového použití je důležité vzít v úvahu seskupení vlákna jako proces, během rozpouštění hmoty, kdy se kolagen stává stabilní sloučeninou. Mohou být viděna tři hlediska. Prvním je zavedení zpracování kůže, jako chemický proces. Dále, musí být vzata v úvahu struktura bio materiálů. Vlákňitost bio materiálů je důležitá skutečnost při výrobě kolagenové fólie, zejména v průběhu vápnění a okyselení kolagenního materiálu. Vlákňitý tvar utváří klesající rozpustnost kolagenu. Takto vzniknou paprskovité vazby uvnitř kolagenových molekul. Tento proces je změnitelný a jeho směr závisí na mnoha faktorech a okolních podmínkách. To je užitečné pro hledání odpovědí přirozeného sesíťování kolagenu a poznání tohoto procesu. Další způsob chemického sesíťování zvyšuje pevnost složené kolagenové struktury.

Během zpracování přírodních dozrálých aldehydových skupin, jsou vytvořeny z enzymových oxidací lysinové přebytky. Produkt okysličené reaguje s lysinovou stěnou řetězce důsledkem v Shiffovy báze. V kolagenu I typu můžeme nalézt dvě pozice, ve kterých stěnové řetězce lysinu hydroxyprolinu zoxidují a vytvoří aldehydové skupiny. Následující reakce pocházejí z různých poloproduktů. Reakce může většinou běžet ve dvou směrech. Jedna nahradí druhou nebo více skupin, jako například připojené polymerace. Jinak vytvoří pouta mezi dvěma či více bílkovinnými řetězci - síťování. Chemické přeměny skupin stěnových vazeb jsou založené na bázi odstraňování guanidinové skupiny z argininových zbytků. Toto může být provedeno u alkinu hypobomos oxidací huspeniny. Reakce následuje po poklesu a sesíťování. [1] Studie kinetického sesíťování dokazuje vliv deaminationu kolagenu na reakci kolagenu s formaldehydem:

$$\text{HCHO} + \text{kolagen} \text{NH}_{3+} \leftrightarrow \text{kolagen} - \text{NH} - \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}^+$$

Formaldehydová skupina může sloučit dusík a další bílkovinné atomy. Toto se může stát také se dvěma podobnými atomy, jestliže jsou moc těsně u sebe, utvářejí vazbu mezi řetězy -CH₂- nazvanou methylen most. Chemické činění označuje za nejčastější typ vazby utvořený mezi řetězy, v kolagenu mezi dusíkovým atomem na konci stěnových řetězů lysinů a dusíkových atomů

z peptidového spojení. Počet takových řetězů přibývá s časem. Počáteční vázání formaldehydu do bílkovin je převážně dokončeno do 24 hodin, ale výnosy methylenových mostů jsou zdaleka pozvolnější.

Zatímco formaldehyd je jedovatý, byla snaha nalézt méně jedovatou sloučeninu jako např. paraformaldehyd, diethylen glykoly, polyformaldehydy nebo hexamethylentetramin. Jiné alternativy byly objeveny v odvozených formách, aby přinesly formaldehyd do běžného výrobního procesu, např. močovina, hydantion, melanin nebo enzimidazolion [1], všechny známé jako formaldehydové nosiče. Síťovaný kolagen u nealdehydových sloučenin, založených na anhydritech [1], reaguje v alkalickém prostředí pro pH 7,5-9,0. Ověřoval se vliv polyanhydridu získaného z kopolymerace samčích kyselin anhydru s jinými monomery vinylu [1], např. Poly(ethylen/maleic anhydrid) s molekulární hmotností od 250 do 500 000. Vypracovala se metoda užívání

1-(2,4-dichlor-s-triazin-6-melanin)-benzen-4-sulphonic kyselina a další sloučeniny jako kolagenová síťovadla [1]. Dokázalo se, že chlorinepyridimid a 2,4,6-trichlorid-pyridimid jsou účinná síťovadla [1].

Jiná díla představují síťovadla jako esther bishalogenmethylenů se strukturou $(XCH_2C)_2$, kde X je halogen a M je spojovací vazba nebo dvě základní valence

$XCH_2CH_2 - CO(ACO)_m CH_2COOX$, kde X a $C_2 - C_5$ jsou alkoxylyhalogenidové skupiny, m=0 nebo 1, A znamená $(CR_2)_n$, n<11, R je H nebo $C_1 - C_4$ jsou alkynové skupiny.

Síťovací činidlo reaguje s odvozenými skupinami ze základu alfa-halogenů [1]. Třeba 1,4-bis(alfa-bromacryloylamino)benzen-2,5-disulphonic kyselina. Ostatní výzkumy uvádějí modifikace bischloroformyl estherů glykolu a beta-chlorethylesteru. Aby vytvořil paprskovité vazby v kolagenové struktuře, může tam být 4-butyrothiolakton. Kolagen typu I z telecí kůže je po chemické úpravě použit pro 4-butyrothiolakton k získání mercapto skupiny, která vlastní -SH skupiny. V přítomnosti rozpuštěného kyslíku ve vodě, kolagen -SH je síťovadlo disulfidové vazby pro získaný kolagen -S-S. Tento upravený kolagen může uchovat původní spirálovou strukturu při 55-70 °C. Fólie zhotovená z kolagenu -S-S prokázala vyšší pevnost v tahu. [1] Pro zapsání porcín aortic kořenů jsou uváděny vazby činitelů 1,6hexan diamin a suberin kyselin v blízkosti vazebného členu 1-ethyl-3-(3dimethyl aminopropyl) karbodiimidu a zvětšené vazby

N-hydroxysulfosuccinimidu. Výsledky ukázaly, že tkáň byla úplně zpevněná a síťována jak bylo pravidlem u glutaraldehydových metod. Dalšími obzvlášť příznivými metodami

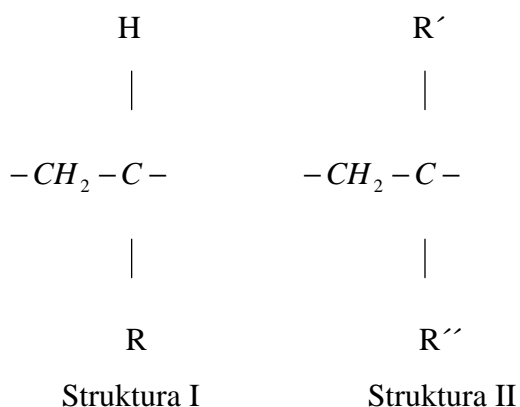
jsou chemická síťování polyepoxydovými sloučeninami a uspišene síťování nepřímou zbarvené fotooxidace.

[1] Enzymová transglutaminace je vhodná pro síťování huspeniny (želatiny). Enzym je schopný formovat mezi nebo vnitřně molekulární sítě ve spoustě bílkovinách. Enzym uspiší acylový přenos reakce mezi γ -karboxamidové skupiny peptidů vázaných glutaminovými zbytky jak acylovými donory, tak i primárních příjemců aminů. Gelová pevnost nízkého rozvoje želatiny se zlepšila s rostoucí koncentrací enzymu, kdežto rozvoj vyšší pevnosti želatiny zůstává stejný nebo ubývá s přibývajícím enzymovou koncentrací. Všechny želatiny se přizpůsobily vyššímu bodu tání s rostoucím množstvím enzymů, některé dokonce převyšujícím 90 °C.

Zvláštní částí zkoumání je síťování u UV záření. [1] Při pokusech s kolagenovými maticemi typu I a II, se vystavili UV záření o celkovém výkonu 55,5 W/cm². Doba síťování se pohybovala mezi 12-16 hodinami. Fyzikálním síťováním při využití UV záření úspěšně dochází ke kontrole pružnosti modulů a vzniknou zkušební kolagenové formy.

[1] Také známe kyslíkové indukované síťování. Jednoduchý kyslík vytvářela hematoporphyrin-fotosenzitibilní reakce, jenž ukázala příčinu nerozpustitelnosti a vzrůstu molekulové hmotnosti rozpustné kyseliny kolagenu typu I. To zapříčinilo rozsáhlé síťování v bílkovinných molekulách.

Kolagen sesítuje také gama záření. Použitím tohoto záření o velikosti 2-10 mrad na 1% kolagenového roztoku kyselých pH nezjistíme, zda byla struktura porušena. Nejdůležitější účinky ionizačního záření na monomerních a polymerických systémech jsou založeny na reakci volných radikálů, vzniklých během záření. Proces zahrnuje sesítování přes neřetězové reakce nebo degradaci polymerů a řetězových reakcí polymerací a kopolymerací monomerů nebo monomerních systémů s polymerickými substráty. Účinek ionizačního záření na polymerické materiály působí zejména degradaci atomu uhlíku a původní vazby -C-C. Oba procesy běží současně a který je dominantní, to záleží na typu materiálu a intenzitě záření. V současné době není žádná teorie, jenž by předvíдалa výsledky pokusných záření. Pouze dosažené výsledky vypovídají o zkušenostech dosažených v oblasti výzkumu. [1] Například tvrdí, že polymerické struktury mohou být rozděleny na dvě základní skupiny:



Zatímco $R = \text{COOCH}_3$ sesítěný běží dobře, tak ve II struktuře $R'' = \text{COOCH}_3$ a $R' = \text{CH}_3$ můžeme pozorovat degradaci-odbourávání. Zatímco ve struktuře I je dominantním postupem sesítění, tak ve struktuře II je degradace. Jestliže R nahradíme halovým atomem, převládající je degradace. Což znamená, že platnost výše uvedeného pravidla je velmi omezená. Polymery, kde sesítovací reakce překoná degradaci jsou polyakrylát, PVC, polysiloxan, polyamid, polyakrylamid, PE a další. Polymery, kde degradace překoná polymerizaci jsou polyisobutylem, polymetakrylat, polymetakrylamid, polyvinylchlorid, polytetrafluorethylen, odvozené buničiny a další [1]. Stálé prostředí při záření, má významný vliv na výsledky. Může to ovšem vést do opačných procesů. Původní kořeny mohou během záření přetrvat, pokud je určité stále prostředí. Kořenové reakce zahájí nenasyčené vazby v polymerických řetězcích. Kyslík přítomný v ozařovaných materiálech může přechkat oba zmíněné procesy. Kyslík má velmi významný vliv na přivedení výsledných produktů do opačných procesů. Tímto se zrychlí degradační procesy. Parametrem sehrávající důležitou úlohu je teplota skalního přechodu T_g . Pohyb volných radikálů je omezený pod touto teplotou a ovlivňuje síťovací reakce. Nad T_g je rychlost reakce vyšší, nicméně je zahájena degradace. Je více faktorů majících vliv na poskytování reakcí a konečné vlastnosti sesítovaných materiálů. Například morfologie materiálu, krystaličnost, prohlubně a přítomnost nízkomolekulárních sloučenin. Voda má negativní vliv na výnosy síťovací reakce. Naproti tomu výskyt nízkomolekulárních sloučenin reakci podporuje. [1] Technologie rychlých elektronů je založená jen na sesítování bez přísad. Ve srovnání s gama zářením, není zapotřebí žádných zvláštních bezpečnostních opatření. A je vhodná pro neprůhledné materiály. Navíc tato technologie dovoluje větší dávky záření, které lze dobře regulovat. Zdroj můžeme kdykoli přepínat. Vysoká rychlost elektronů o energii do 5 MeV nevytváří indukovanou radioaktivitu a pro nízkou energii

urychlovačů, nanejvýš 500 keV, postačí částečná olověná ochrana proti RTG záření, která je standardní povinnou výbavou uzpůsobenou na konstrukci.

UV záření je odlišný typ záření, jenž je často uváděné ve vědecké literatuře. Ač se UV záření využívá k iniciaci reakcí, tak pokračuje jako chemická reakce. [1] Taková technologie vyžaduje startovací činitel přítomný v síťovaném materiálu. Nevýhodou tak je průhlednost použitých materiálů pro UV aplikaci a navíc nízký stupeň pigmentu. UV záření má 10 krát nižší spotřebu energie v porovnání s elektronovým zářením. Důležitá je optimalizace procesů pro eliminaci záření k vytváření ozonu. Zmíněná elektronová a UV záření probíhají v síťových reaktorech bez přítomnosti chemických činitelů. Z dostupných informací vyplývá, že nejčastější využití záření slouží pro slabé tloušťky stěn materiálů. Záření směřuje do sesíťovaných fólií, zpevněných vnějších povrchů různých materiálů (zájmem většiny investorů) nebo sterilizaci tenkých povrchů (až do 3mm) různých materiálů.

1.1 Zhodnocení literární studie

Výsledky literární studie lze shrnout do následujících tvrzení.

- a) V kolagenu je makromolekulární řetězec se strukturou trojitě spirály vymezené pořadím aminokyselin. Tyto makromolekuly jsou utvořeny z vláček.
- b) Uspořádaná konfigurace kolagenových makromolekul ukazuje hodnotné mechanismy, fyzikální a chemické vlastnosti. Složení a vlastnosti jednotlivých

vláken je podobné. Z tohoto hlediska je kolagenový materiál homogenním substrátem.

- c) Deformací se naruší struktura příznivě uspořádaného složení makromolekul, což se projevuje ve formě nepravidelných vinutí. Hloubka deformace závisí na teplotě, původu suroviny a pH substrátu.
- d) Sesítovat kolagen lze množstvím procesů různých sloučenin. Pouze některé z nich se hodí jako kolagenové síťovací fólie v potravinářském průmyslu. Pro použití příznivé metody síťování záření malé síly elektronových paprsků, není potřeba používat žádné chemické činidla a síťovací enzymy.
- e) Většina dokumentů popisuje síťovací reakce bez návaznosti na použití v průmyslové praxi. Mechanismus různorodé síťovací reakce není jednotlivě pojednáván.
- f) Na základě provedené literární studie je možné konstatovat, že většina prací se věnuje chemické mechanické síťovací reakci s různými komponenty.

Dále je věnována značná pozornost síťování ionizačním zářením nízkoteplnou plazmou, případně teplem. Velmi zřídka se popisuje kvantitativní model síťovací reakce. A tudíž se má práce týkat matematického schématu síťovacího procesu s využitím kinetiky chemických reakcí.

2 CÍLE BP

Na základě zhodnocení současného stavu řešené problematiky, které vyplynulo z literární studie, byly stanoveny následující postupy:

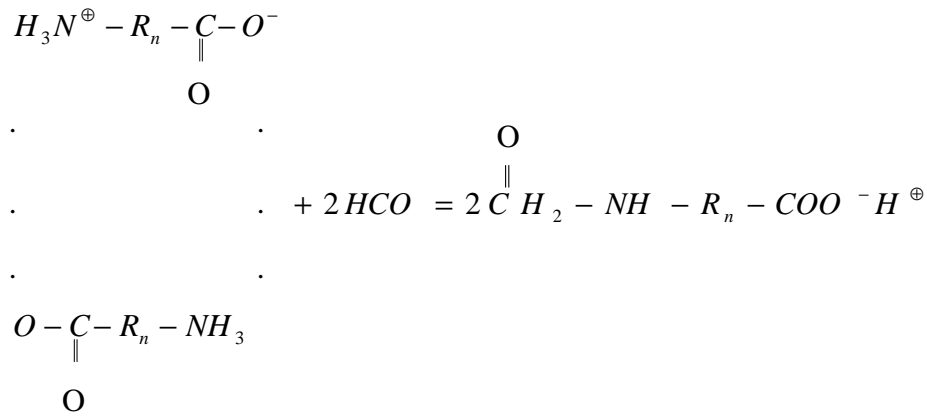
- a) Kvantitativní model síťování kolagenové hmoty formaldehydem
- b) Simulační výpočty kinetiky síťovací reakce kolagenové hmoty formaldehydem
- c) Stanovení modelu průtočného síťového reaktoru
- d) Linearizace navrženého modelu průtočného reaktoru
- e) Návrh modelu pro řízení
- f) Stanovení přenosové matice

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 TEORETICKÉ VÝPOČTY

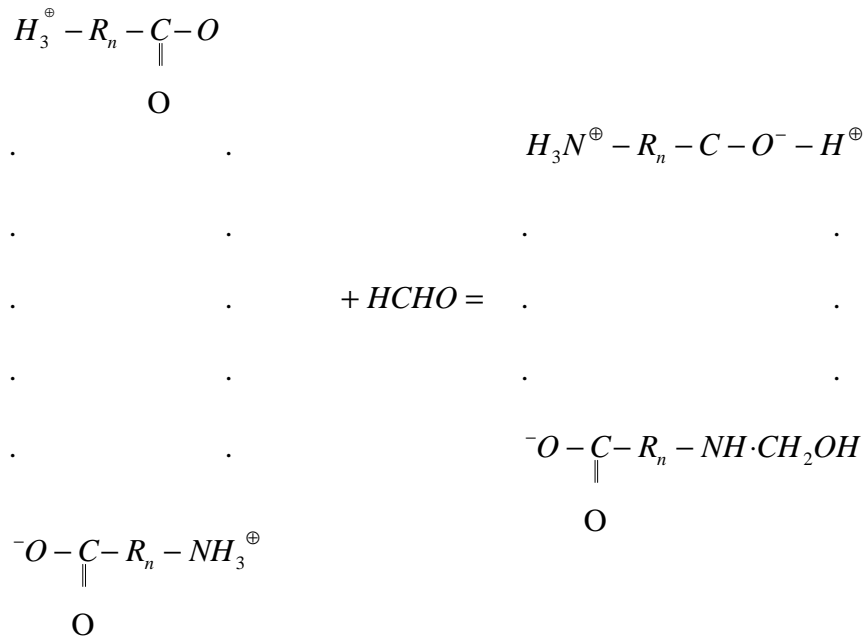
3.1 Model síťovací reakce

Na základě následujícího chemismu byli stanoveny tyto chemické reakce, síťování formaldehydem:

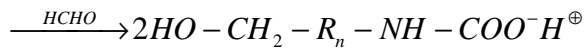


Polyelektrolyt

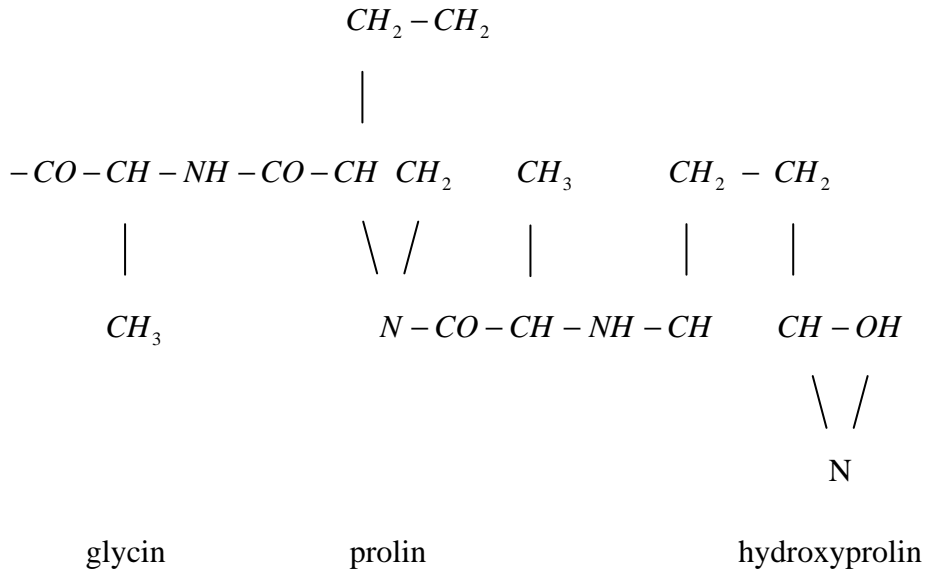
nebo:



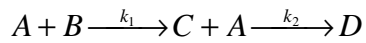
B-polyelektrolyt



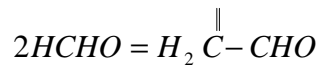
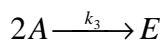
kde R_n je :



Uvedený mechanismus nám dovoluje navrhnout následující kvantitativní model síťovacího procesu.



OH



mono aldehyd glykol

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A c_B + k_2 c_A c_C + k_3 c_A^2$$

$$-\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A c_B$$

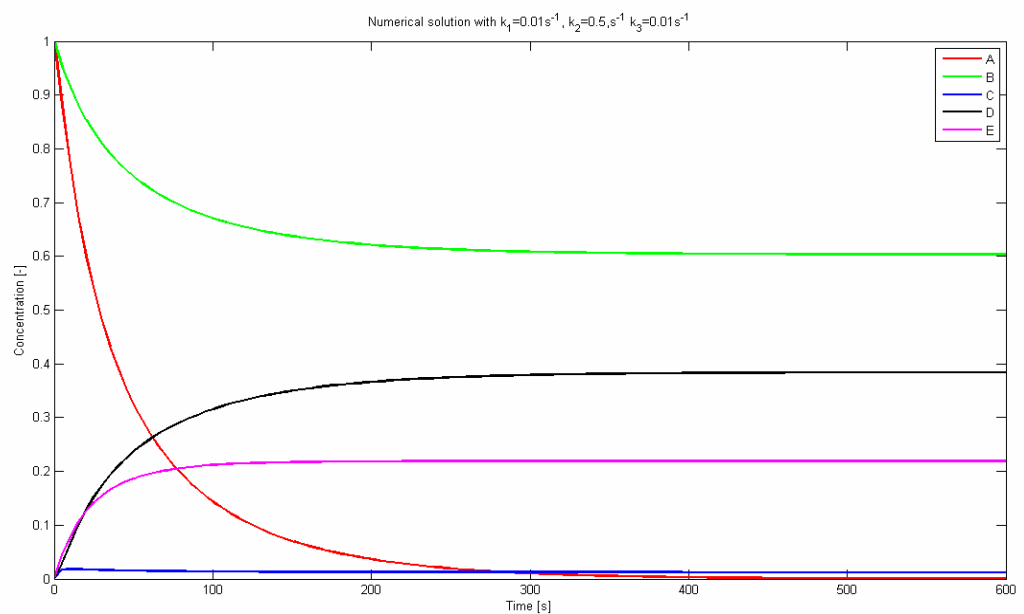
$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_1 c_A c_B - k_2 c_A c_C$$

$$\frac{dc_D}{d\tau} = k_2 c_A c_C$$

$$\frac{dc_E}{d\tau} = k_3 c_A^2$$

Pro výpočet koncentračně časových závislostí byl použit program MATLAB, se vstupními hodnotami:

$$\left. \begin{array}{l} k_1 = 0,01s^{-1} \\ k_2 = 0,50s^{-1} \\ k_3 = 0,01s^{-1} \end{array} \right\} \tau = 0 \left. \begin{array}{l} A = 1 \\ B = 1 \\ C = 0 \\ D = 0 \\ E = 0 \end{array} \right\}$$



Obr. 1 Časový průběh koncentrace reagujících látek

3.2 Matematický model průtočného reaktoru

Bilanční rovnice:

$$\dot{V}_A + \dot{V}_B = \dot{V}$$

$$\dot{V}_A c_{A_1} = \dot{V}_{C_A} + V_{r_A} + \dot{V} \frac{dc_A}{d\tau}$$

$$\dot{V}_B c_{B_1} = \dot{V}_{C_B} + V_{r_A}$$

$$0 = \dot{V}_{C_C} + V_{r_C} + \dot{V} \frac{dc_C}{d\tau}$$

$$0 = \dot{V}_{C_D} + V_{r_D} + \dot{V} \frac{dc_D}{d\tau}$$

$$0 = \dot{V}_{C_E} + V_{r_E} + \dot{V} \frac{dc_E}{d\tau}$$

Úprava bilančních rovnic pro linearizaci:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{\dot{V}_A}{V} c_{A_1} - \frac{\dot{V}_{C_A}}{V} - (k_1 c_A c_B + k_2 c_A c_C + k_3 c_A^2) = f_1$$

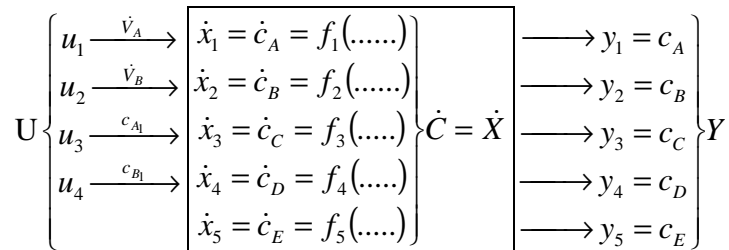
$$\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{\dot{V}_B}{V} c_{B_1} - \frac{\dot{V}_{C_B}}{V} - k_1 c_A c_B = f_2$$

$$\frac{dc_C}{d\tau} = -\frac{\dot{V}_{C_C}}{V} - (k_1 c_A c_B + k_2 c_A c_C) = f_3$$

$$\frac{dc_D}{d\tau} = -\frac{\dot{V}_{C_D}}{V} - k_2 c_A c_C = f_4$$

3.3 Linearizace

Průtočný reaktor pro linearizaci si představíme následujícím obrázkem.



$$\dot{X} = A_{5 \times 5} X_{5 \times 1} + B_{5 \times 4} U_{4 \times 1}$$

$$Y_{5 \times 1} = X_{5 \times 1}$$

K linearizaci jsem použil Taylorovy řady se zanedbáním vyšších členů její řady.

Matice A:

$$A_{5 \times 5} = \begin{pmatrix}
 a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} \\
 a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} \\
 a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} \\
 a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} & a_{45} \\
 a_{51} & a_{52} & a_{53} & a_{54} & a_{55}
 \end{pmatrix}$$

$$a_{11} = \frac{df^{\circ}_1}{dc_A} = -\frac{\dot{V}^{\circ}}{V} - (k_1 c^{\circ}_B + k_2 c^{\circ}_C + k_3 2c^{\circ}_A)$$

$$a_{12} = \frac{df^{\circ}_1}{dc_B} = -k_1 c^{\circ}_A$$

$$a_{13} = \frac{df^{\circ}_1}{dc_C} = -k_2 c^{\circ}_A$$

$$a_{14} = \frac{df^{\circ}_1}{dc_D} = a_{15} = \frac{df^{\circ}_1}{dc_E} = 0$$

$$a_{21} = \frac{df^{\circ}_2}{dc_A} = -k_1 c^{\circ}_B$$

$$a_{22} = \frac{df^{\circ}_2}{dc_B} = -\frac{\dot{V}^{\circ}}{V} - k_1 c^{\circ}_B$$

$$a_{23} = \frac{df^{\circ}_2}{dc_C} = a_{24} = \frac{df^{\circ}_2}{dc_D} = a_{25} = \frac{df^{\circ}_2}{dc_E} = 0$$

$$a_{31} = \frac{df^{\circ}_3}{dc_A} = -(k_1 c^{\circ}_B - k_2 c^{\circ}_C)$$

$$a_{32} = \frac{df^{\circ}_3}{dc_B} = -k_1 c_A$$

$$a_{33} = \frac{df^{\circ}_3}{dc_C} = -\left(\frac{\dot{V}^{\circ}}{V} + k_2 c^{\circ}_A\right)$$

$$a_{34} = \frac{df^{\circ}_3}{dc_D} = a_{35} = \frac{df^{\circ}_3}{dc_E} = 0$$

$$a_{41} = \frac{df^{\circ}_4}{dc_A} = -k_2 c^{\circ}_C$$

$$a_{42} = \frac{df^{\circ}_4}{dc_B} = 0$$

$$a_{43} = \frac{df^{\circ}_4}{dc_C} = -k_2 c^{\circ}_A$$

$$a_{44} = \frac{df^{\circ}_4}{dc_D} = -\frac{\dot{V}^{\circ}}{V}$$

$$a_{45} = \frac{df^{\circ}_4}{dc_E} = 0$$

$$a_{51} = \frac{df^{\circ}_5}{dc_A} = -k_3 2c^{\circ}_A$$

$$a_{52} = \frac{df^{\circ}_5}{dc_B} = a_{53} = \frac{df^{\circ}_5}{dc_C} = a_{54} = \frac{df^{\circ}_5}{dc_D} = 0$$

$$a_{55} = \frac{df^{\circ}_5}{dc_E} = -\frac{\dot{V}^{\circ}}{V}$$

Matice B:

$$B_{5 \times 4} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & b_{34} \\ b_{41} & b_{42} & b_{43} & b_{44} \\ b_{51} & b_{52} & b_{53} & b_{54} \end{pmatrix}$$

$$b_{11} = \frac{df^{\circ}_1}{d\dot{V}_A} = \frac{c^{\circ}_{A_1}}{V}$$

$$b_{12} = \frac{df^{\circ}_1}{d\dot{V}_B} = 0$$

$$b_{13} = \frac{df^{\circ}_1}{dc_{A_1}} = \frac{\dot{V}^{\circ}}{V}$$

$$b_{14} = \frac{df^{\circ}_1}{dc_{B_1}} = 0$$

$$b_{21} = \frac{df^{\circ}_2}{d\dot{V}_A} = 0$$

$$b_{22} = \frac{df^{\circ}_2}{d\dot{V}_B} = \frac{c_{B_1}}{V}$$

$$b_{23} = \frac{df^{\circ}_2}{dc_{A_1}} = 0$$

$$b_{24} = \frac{df^{\circ}_2}{dc_{B_1}} = \frac{\dot{V}_B^{\circ}}{V}$$

$$b_{31} = \frac{df^{\circ}_3}{d\dot{V}_A} = b_{32} = \frac{df^{\circ}_3}{d\dot{V}_B} = b_{33} = \frac{df^{\circ}_3}{dc_{A_1}} = b_{34} = \frac{df^{\circ}_3}{dc_{B_1}} = 0$$

$$b_{41} = \frac{df^{\circ}_4}{d\dot{V}_A} = -\frac{c_D^{\circ}}{V}$$

$$b_{42} = \frac{df^{\circ}_4}{d\dot{V}_B} = -\frac{c_D^{\circ}}{V}$$

$$b_{43} = \frac{df^{\circ}_4}{dc_{A_1}} = 0$$

$$b_{44} = \frac{df^{\circ}_4}{dc_{B_1}} = 0$$

$$b_{51} = \frac{df^{\circ}_5}{d\dot{V}_A} = b_{52} = \frac{df^{\circ}_5}{d\dot{V}_B} = b_{53} = \frac{df^{\circ}_5}{dc_{A_1}} = b_{54} = \frac{df^{\circ}_5}{dc_{B_1}} = 0$$

$$\begin{pmatrix} \frac{dc_A}{d\tau} \\ \frac{dc_B}{d\tau} \\ \frac{dc_C}{d\tau} \\ \frac{dc_D}{d\tau} \\ \frac{dc_E}{d\tau} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\dot{V}^{\circ}}{V} (k_1 c_B^{\circ} + k_2 c_C^{\circ} + k_3 2c_A^{\circ}) & -k_1 c_A^{\circ} & -k_2 c_A^{\circ} & 0 & 0 \\ & -k_1 c_B^{\circ} & -\frac{\dot{V}^{\circ}}{V} k_1 c_A^{\circ} & 0 & 0 \\ & -(k_1 c_B^{\circ} - k_2 c_C^{\circ}) & k_1 c_A^{\circ} & -\left(\frac{\dot{V}^{\circ}}{V} + k_2 c_A^{\circ}\right) & 0 \\ & k_2 c_C^{\circ} & 0 & k_2 c_A^{\circ} & -\frac{\dot{V}^{\circ}}{V} \\ & -k_3 2c_A^{\circ} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \\ c_C \\ c_D \\ c_E \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{c_A^{\circ}}{V} & 0 & \frac{\dot{V}_A^{\circ}}{V} & 0 \\ 0 & \frac{c_B^{\circ}}{V} & 0 & \frac{\dot{V}_B^{\circ}}{V} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{c_D^{\circ}}{V} & -\frac{c_D^{\circ}}{V} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{V}_A^* \\ \dot{V}_B^* \\ c_{A_1}^* \\ c_{B_1}^* \end{pmatrix}$$

$$\frac{dc_A^*}{d\tau} = -\left[\frac{\dot{V}^{\circ}}{V} + k_1 c_B^{\circ} + k_2 c_C^{\circ} + k_3 2c_A^{\circ} \right] c_A^* c_A^{\circ} - k_1 c_A^{\circ} c_B^* c_A^{\circ} - k_2 c_A^{\circ} c_C^* c_A^{\circ} + \frac{c_{A_1}^{\circ} \dot{V}_A^* \dot{V}^{\circ}}{V} + \frac{\dot{V}_A^{\circ} c_{A_1}^* c_A^{\circ}}{V}$$

$$\frac{dc_B^* c_A^{\circ}}{d\tau} = -k_1 c c_A^* c_A^{\circ} - \left(\frac{\dot{V}^{\circ}}{V} + k_1 c_A^{\circ} \right) c_B^* c_A^{\circ} + \frac{c_{B_1}^{\circ} \dot{V}_B^* \dot{V}^{\circ}}{V} + \frac{\dot{V}_B^{\circ} c_{A_1}^* c_A^{\circ}}{V}$$

$$\frac{dc_C^* c_A^\circ}{d\tau} = -(k_1 c_B^\circ - k_2 c_C^\circ) c_A^* c_A^\circ + k_1 c_A^\circ c_B^* c_A^\circ - \left(\frac{\dot{V}^\circ}{V} + k_2 c_A^\circ \right) c_C^* c_A^\circ$$

$$\frac{dc_D^* c_A^\circ}{d\tau} = k_2 c_C^\circ c_A^* c_A^\circ + k_2 c_A^\circ c_C^* c_A^\circ - \frac{\dot{V}^\circ c_D^* c_A^\circ}{V} - \frac{c_D^\circ \dot{V}_A^* \dot{V}^\circ}{V} - \frac{c_D^\circ \dot{V}_B^* \dot{V}^\circ}{V}$$

$$\frac{dc_E^* c_A^\circ}{d\tau} = -k_3 2c_A^\circ c_A^* c_A^\circ - \frac{\dot{V}^\circ c_E^* c_A^\circ}{V}$$

3.4 Model pro řízení

$$\frac{dc_A^*}{d\tau^*} = \underbrace{\left(1 + \frac{k_1 c_B^\circ V}{\dot{V}^\circ} + \frac{k_2 c_C^\circ V}{\dot{V}^\circ} + \frac{k_3 2c_A^\circ V}{\dot{V}^\circ}\right)}_{a_{11}^*} c_A^* - \frac{k_1 c_A^\circ V}{\dot{V}^\circ} c_B^* - \frac{k_2 c_A^\circ V}{\dot{V}^\circ} c_C^* + \frac{c_{A_1}^\circ}{c_A^\circ} \dot{V}_A^* + c_A^\circ$$

$$\frac{dc_B^*}{d\tau^*} = -\frac{k_1 c_B^\circ V}{\dot{V}^\circ} c_A^* - \underbrace{\left(1 + \frac{k_1 c_A^\circ V}{\dot{V}^\circ}\right)}_{a_{22}^*} c_B^* + \frac{c_{B_1}^\circ}{c_A^\circ} \dot{V}_B^* + \frac{\dot{V}_B^\circ}{\dot{V}^\circ} c_{A_1}^*$$

$$\frac{dc_C^*}{d\tau^*} = -\underbrace{\left(\frac{k_1 c_B^\circ V}{\dot{V}^\circ} - \frac{k_2 c_C^\circ V}{\dot{V}^\circ}\right)}_{a_{31}^*} c_A^* + \frac{k_1 c_A^\circ V}{\dot{V}^\circ} c_B^* - \underbrace{1 + \frac{k_2 c_A^\circ V}{\dot{V}^\circ}}_{a_{33}^*} c_C^*$$

$$\frac{dc_D^*}{d\tau^*} = \frac{k_2 c_C^\circ V}{\dot{V}^\circ} c_A^* - \frac{k_2 c_A^\circ V}{\dot{V}^\circ} c_C^* - 1 c_D^* + \frac{c_D^\circ}{c_A^\circ} \dot{V}_A^* + \frac{c_D^\circ}{c_A^\circ} \dot{V}_B^*$$

$$\frac{dc_E^*}{d\tau^*} = -\frac{k_3 2c_A^\circ V}{\dot{V}^\circ} c_A^* - 1 c_E^*$$

$$\begin{pmatrix} \dot{c}_A^* \\ \dot{c}_B^* \\ \dot{c}_C^* \\ \dot{c}_D^* \\ \dot{c}_E^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}^* & -\frac{k_1 c_A^\circ V}{\dot{V}^\circ} & -\frac{k_2 c_A^\circ V}{\dot{V}^\circ} & 0 & 0 \\ -\frac{k_1 c_B^\circ V}{\dot{V}^\circ} & -a_{22}^* & 0 & 0 & 0 \\ a_{31}^* & \frac{k_1 c_A^\circ V}{\dot{V}^\circ} & a_{33}^* & 0 & 0 \\ \frac{k_2 c_C^\circ V}{\dot{V}^\circ} & \frac{k_2 c_A^\circ V}{\dot{V}^\circ} & -1 & 0 & 0 \\ -\frac{k_3 2c_A^\circ V}{\dot{V}^\circ} & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A^* \\ c_B^* \\ c_C^* \\ c_D^* \\ c_E^* \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{c_{A_1}^\circ}{V} & 0 & \frac{c_{A_1}^\circ}{V} & 0 \\ 0 & \frac{c_{B_1}^\circ}{c_A^\circ} & 0 & \frac{\dot{V}_B^\circ}{\dot{V}^\circ} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{c_D^\circ}{c_A^\circ} & \frac{c_D^\circ}{c_A^\circ} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{V}_A^* \\ \dot{V}_B^* \\ c_{A_1}^* \\ c_{B_1}^* \end{pmatrix}$$

Výsledný přenos je následující:

$$G_{(s)} = (sI - A^*)^{-1} B^*$$

ZÁVĚR

- a) Kvantitativní model síťovací hmoty formaldehydem byl odvozen na základě kinetiky chemické reakce mezi amonionovými skupinami bílkovinné hmoty a formaldehydem. S využitím zákona působení hmot, to znamená, že reakční rychlost (okamžitá derivace koncentrace dle času) je úměrná koncentraci reagujících složek tj. v našem případě koncentrace amino skupin v bílkovině a koncentrace formaldehydu v jeho vodném roztoku.
- b) Simulační výpočty jednotlivých časových závislostí byly provedeny na základě sestavené nelineární vektorové diferenciální rovnice, pro jejíž numerické zobrazení byl použit algoritmus Matlabu.
- c) Model průtočného síťovacího reaktoru byl stanoven na základě hmotové bilance dynamického systému s chemickou reakcí (síťování proteinů s formaldehydem).
- d) Linearizace byla provedena rozvojem závislosti derivací koncentrací reagujících složek (stavové veličiny) do Taylorovy řady, přičemž se zanedbávají všechny členy vyššího řádu než X .
- e) Model pro řízení byl stanoven zavedením bezrozměrných proměnných a to jak vstupních a výstupních, tak i stavových veličin. Přenosová matice - přenos, byl sestaven za předpokladu, že výstupní koncentrace, jako stavové veličiny jsou rovny výstupním veličinám. V některých případech v praxi je řídicí veličinou pouze limitní koncentrace aldolové pryskyřice.

CONCLUSION

- a) Quantitative model crosslinking masses formaldehyde was derived on the basis kinetics chemical reaction between amonions groups proteinous masses and formaldehyde. With usage law mass action, it means, as though reaction velocity (instantaneous derivative concentration according to time) is proportional to concentration responsive components i. e. in our case concentration amine groups in protein and concentration formaldehyde in his water solution.
- b) Simulator calculations single time dependence were to be effected on the basis compose nonlinear vectorial differential equation, for whose numerical display was used algorithmicals Matlab.
- c) Model flow filter crosslinker acceleration be laid down on the basis mass absorption coefficient balance dynamic system with chemical reaction (crosslinking proteins with formaldehyde).
- d) Linearization was effected development dependence derivatives on concentrations reactive components (condition quantity) to the Taylor series, whereas miss out all terms higher-order than X.
- e) Model for drive be laid down introduction non - dimensional changing and it how input and check out, so and condition quantities. Transition matrix - transmission, will built - up providing, that check out concentration, like condition quantity are straight check out quantities. In some cases practically is reference input only limit price concentration aldol resin.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Bailey, E., J.: Biochemical Engineering Fundamentals, 2.ed. McGraw-Hill
Int.Ed. N.J. (1986)

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

mol molární koncentrace

nm nanometr

MeV megaelektron volt

keV kiloelektron volt

UV ultrafialové

RTG rentgenové

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Časový průběh koncentrace reagujících látek

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1.1 Hlavní kolagenové druhy a jejich zdroje

Tabulka 1.2 Složení amino kyselin v hovězím kolagenu