

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

**Aplikace a vlastnosti makromolekulárních látek přírodního původu
v polymerních a kompozitních materiálech**

Anna Hoczová

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Anna Hoczová**
Osobní číslo: **C14423**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Aplikace a vlastnosti makromolekulárních látek přírodního původu v polymerních a kompozitních materiálech**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Makromolekulární látky přírodního původu jsou stále využívány i přes rozšíření jejich syntetických protějšků a své uplatnění nachází v četných aplikacích v odvětvích chemického, farmaceutického či potravinářského průmyslu. Vykazují některé výhody. Makromolekulární látky přírodního původu jsou užívány lidmi od pradávna.

1. Charakterizujte makromolekulární látky, uveďte jejich dělení a charakteristické znaky.
2. Uveďte nejznámější zástupce makromolekulárních látek přírodního původu a popište jejich strukturu, získávání, popřípadě i jejich výrobu a zpracování.
3. Uveďte aplikace přírodních makromolekulárních látek ve vybraných průmyslových odvětvích (historie až současnost).
4. Uveďte zdroje kolagenu, jeho zpracování a modifikace. Jmenujte jeho výhody a aplikace v polymerních a kompozitních materiálech.
5. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Miroslav Kohl

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 25. června 2018

.....

Anna Hoczová

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala prof. Ing. Andrée Kalendové, Dr. za odborné vedení a cenné rady, které mi pomohly tuto bakalářskou práci zpracovat. Mé díky patří také mé rodině a přátelům, kteří mě podporovali jak finančně, tak i morálně a měli se mnou trpělivost během mých studií.

Anotace

Bakalářská práce je zaměřená na makromolekulární látky přírodního původu. Charakterizuje nejznámější zástupce, jako jsou chitin, chitosan, celulóza, škrob, přírodní kaučuk, kasein, keratin nebo kolagen a uvádí jejich zdroje a způsoby izolace. Dále se práce zabývá aplikacemi a vlastnostmi těchto látek v polymerních a kompozitních materiálech. Kromě užití těchto látek v minulosti, jsou zde uvedeny i aplikace současné a potenciální.

Klíčová slova

makromolekulární, přírodní, adheziva, povlaky, superabsorbenty, kolagen

Title

Applications and properties of macromolecular substances of natural origin in polymeric and composite materials

Annotation

The bachelor thesis is focused on macromolecular substances of natural origin. It characterizes the most well-known representatives such as chitin, chitosan, cellulose, starch, natural rubber, casein, keratin or collagen and lists their sources and methods of isolation. Furthermore the thesis deals with applications and properties of these substances in polymeric and composite materials. In addition to using these substances in the past, there are also current and potential applications.

Keywords

macromolecular, natural, adhesives, coatings, superabsorbents, collagen

Obsah

Úvod	11
1 Makromolekulární látky	12
1.1. Úvod do makromolekulární chemie	12
1.1.1. Izomerie	12
1.1.2. Charakteristické znaky makromolekulárních látek.....	14
1.1.3. Rozdělení polymerů.....	16
2 Makromolekulární látky přírodního původu	17
2.1. Charakteristika a rozdělení.....	17
2.2. Polysacharidy	17
2.2.1. Chitin a chitosan	18
2.2.2. Celulóza	20
2.2.3. Škrob.....	22
2.3. Polypreny	23
2.3.1. Přírodní kaučuk.....	23
2.4. Proteiny	25
2.4.1. Kasein	26
2.4.2. Keratin	26
2.4.3. Kolagen a želatina.....	27
2.5. Přírodní polyestery produkované mikroorganismy	27
3 Aplikace a vlastnosti přírodních makromolekulárních látek v polymerních a kompozitních materiálech.....	28
3.1. Adheziva.....	28
3.1.1. Proteinová adheziva.....	28
3.1.2. Polysacharidová adheziva.....	29
3.1.3. Adheziva na bázi derivátů celulózy	30

3.1.4.	Kaučuková adheziva	31
3.1.5.	Šelaková adheziva.....	32
3.2.	Filmotvorné látky a látky tvořící povlaky.....	32
3.2.1.	Potravinářské aplikace	32
3.2.1.1.	Proteinové filmy a povlaky.....	33
3.2.1.2.	Polysacharidové filmy a povlaky.....	34
3.2.2.	Medicínské aplikace	34
3.2.2.1.	Povlaky polymerních materiálů využívaných v lékařství.....	34
3.3.	Výztuže a plniva	36
3.3.1.	Lignocelulózová vlákna.....	36
3.3.2.	Škrobová plniva	38
3.3.3.	Nanoplňiva a nanovýztuže.....	39
3.4.	Superabsorbenty	41
3.4.1.	Roubované superabsorbující polysacharidy	41
4	Aplikace kolagenu v kompozitních materiálech	43
4.1.	Biomedicínské aplikace.....	43
4.1.1.	Kolagenové kompozitní scaffoldy	44
5	Závěr	46
6	Použitá literatura	47

Seznam obrázků a tabulek:

Obrázek 1 - Izomerie makromolekulárních látek [1].....	13
Obrázek 2 - Chitin [8].....	18
Obrázek 3 - Deacetylace chitinu na chitosan [8].	19
Obrázek 4 - Celulóza [3].....	20
Obrázek 5 - Syntéza vybraných etherů a esterů celulózy [20].	21
Obrázek 6 - Škrob [21].	22
Obrázek 7 - Izolace přírodního kaučuku z latexu [23].	24
Obrázek 8 - Průmyslové procesy získávání izoprenu [23].	25
Obrázek 9 - Zobrazení kaseinové micely pomocí FE-SEM metody [24].....	26
Obrázek 10 - Kasein-PPAm hydrogel a jeho přilnavost k různým substrátům [30].	29
Obrázek 11 - SEM snímek fraktury povrchu dřeva s lepidlem na bázi škrobu [54].	30
Obrázek 12 - Zabudování LC vláken do polymeru v procesu extruze a následná úprava kompozitního materiálu [32].	36
Obrázek 13 - Kompozitní díl vyztužený konopnými vlákny [37].	37
Obrázek 14 - Aplikace škrobem plněných plastů značky Mater-Bi® [36].	39
Obrázek 15 - Kompozit polypropylen/chitosan (vlevo: 5%, vpravo 10% plniva) [52].....	40
Obrázek 16 - Schéma přípravy škrobu roubovaného polyakrylonitrilem [43].	42
Obrázek 17 - Struktura kolagenu [45].	43
Obrázek 18 - Nanokompozitní nosič tvořený kolagenovou maticí, polylaktidovými nanovláknými a bioapatitovými nanočásticemi. Zleva: makrosnímek, SEM snímek, mikro-CT snímek [46].	43
Obrázek 19 - Porézní houba tvořená z kolagenu a hydroxyapatitu [50].	44
Obrázek 20 - Kompozitní scaffold tvořený z kolagenu a alginátu [49].....	45
Tabulka 1 - Vybrané vlastnosti LC vláken ve srovnání s vlákny skleněnými [31].	37
Tabulka 2 - Složení hybridních polymerních kompozitů a efekt hybridizace [33].	38
Tabulka 3 - Zobrazení polymerních matic a vybraných přírodních výztuží [51].	40
Tabulka 4 - Přehled přírodních materiálů pro superabsorpční polymery [39].	41

Seznam zkratek:

CGTasa	cyklodextringlykosyltransferasa
CMC	karboxymethylcelulosa
EC	ethylcelulosa
FE-SEM	field-emission scanning electron microscopy
HPC	hydroxypropylcelulosa
HPMC	hydroxypropyl-methylcelulosa
IR	isoprene rubber (izoprenový kaučuk)
LC	lignocelulóza
LDPE	low-density polyethylene (nízkohustotní polyethylen)
MC	methylcelulosa
NR	natural rubber (přírodní kaučuk)
PE	polyethylen
PHA	polyhydroxyalkanoáty
PHB	polyhydroxybutyrát
PHBV	polyhydroxybutyrát-valerát
PHV	polyhydroxyvalerát
PPAm	polyakrylamid
SAP	superabsorpční polymery
T_f	teplota skelného přechodu
T_g	teplota tečení
T_m	teplota tání krystalů

Úvod

Přírodní makromolekulární látky jsou přítomné všude kolem nás. Jsou součástí těl živočichů a rostlin, případně vznikají jako produkty jejich činnosti. Mezi ty nejznámější patří celulóza, škrob, chitin, chitosan nebo například přírodní kaučuk. Makromolekulární látky jsou také součástí lidského těla, ve kterém jsou zastoupeny v podobě proteinů, polysacharidů či polynukleotidů.

V průmyslové oblasti nachází tyto látky uplatnění v potravinářství, farmacii nebo při výrobě biologicky rozložitelných plastů tzv. bioplastů, jejichž cílem do budoucna je redukce, případně úplné nahrazení plastů syntetických, vyrobených z ropy, které mají negativní dopad na životní prostředí.

Volba přírodních makromolekul místo syntetických polymerů je dána jejich schopností biodegradace, kdy se za působení různých druhů mikroorganismů jako jsou například řasy, houby, či bakterie rozloží na vodu, oxid uhličitý, zbytkovou masu a v některých případech také na metan [3]. Další kladnou vlastností těchto makromolekul je biokompatibilita. Proto jsou tyto látky aplikovány v lékařství, kde jsou součástí nosičů léčiv nebo scaffoldů používaných v tkáňovém inženýrství.

První kapitola práce uvádí obecnou charakteristiku makromolekulárních látek, jejich charakteristické znaky, jimiž jsou odlišovány od látek nízkomolekulárních a jejich rozdělení.

Druhá kapitola je zaměřena na makromolekulární látky přírodního původu, konkrétně na jejich nejznámější zástupce. Jsou zde uvedeny zdroje těchto látek a také způsoby jejich izolace.

Třetí kapitola uvádí aplikace a vlastnosti těchto látek v polymerních a kompozitních materiálech, ve kterých zastávají funkci adheziv, filmtvorných látek, plniv, výztuží či superabsorbentů. Uvedeny jsou zde jak aplikace těchto látek v minulosti, tak i aplikace, které nejsou zatím komerčně využívány, avšak jejich použití má do budoucna veliký potenciál.

Poslední kapitola je zaměřena na kolagen a jeho aplikace v kompozitních materiálech.

1 Makromolekulární látky

1.1. Úvod do makromolekulární chemie

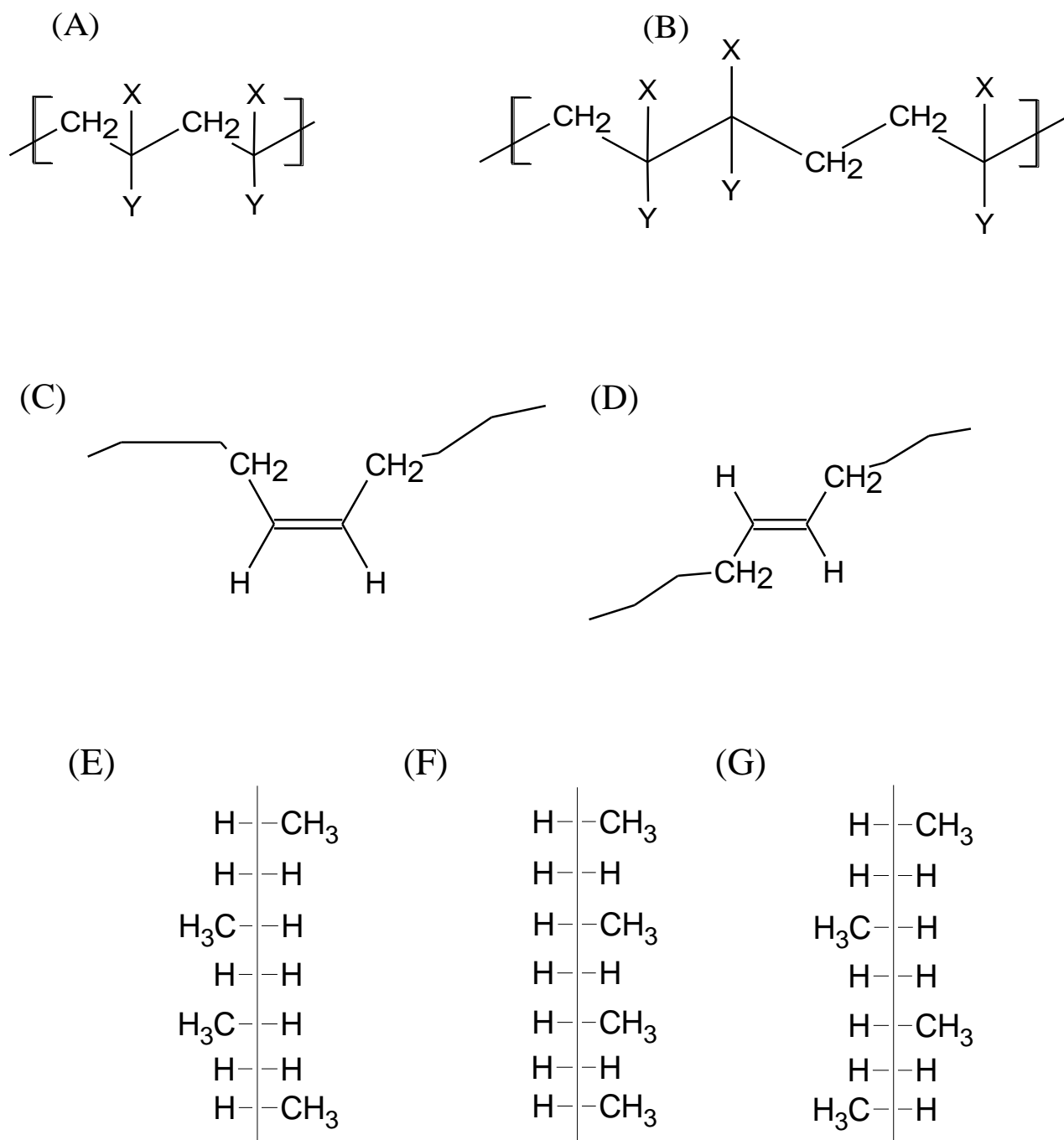
Makromolekulární látky, jinými slovy polymery, jsou látky tvořené mnoha vzájemně spojenými sloučeninami s nízkou molekulární hmotností tzv. monomery. Spojování těchto monomerů probíhá na základě přítomnosti vhodných reaktivních skupin v jejich struktuře (např. -COOH, -OH či -NH₂ skupině), přičemž monomer musí mít nejméně dvě takové funkční skupiny, aby z něj mohla vzniknout makromolekulární látka. Při syntéze monomerů, které mají více, než dvě funkční skupiny dochází ke vzniku makromolekul s větvenou strukturou nebo ke vzniku trojrozměrné polymerní sítě [1].

Pokud jsou makromolekulární látky tvořené jedním druhem monomerů, označujeme je jako homopolymery. Látky tvořené více různými monomery pak řadíme mezi kopolymery. Podle uspořádání stavebních jednotek v řetězci rozlišujeme kopolymery statistické, jejichž jednotky jsou řazeny nahodile, alternující, u kterých se jednotky pravidelně střídají, periodické, blokové a roubované, kdy ze základního řetězce polymeru vyrůstají boční řetězce polymeru jiného [1, 2].

1.1.1. Izomerie

Polymerní látky zaujímají různé typy konfigurace, čímž se rozumí prostorové rozložení atomů a jejich skupin v prostoru. V makromolekulární chemii jsou rozlišovány tři typy izomerie (Obrázek 1). Prvním typem je izomerie poziční, která je typická pro vinylické monomery s obecným vzorcem CH₂=CXY, které mají nesymetrické molekuly. Tyto monomery mohou být připojeny tzv. hlava k patě (A) nebo hlava k hlavě (B) resp. pata k patě.

Geometrická izomerie je nejčastější u polymerů obsahujících dvojně vazby. Příkladem je 1,4 – polybutadien, ten se při 1,4 - adici může vyskytovat ve formě cis (C) nebo trans (D). Posledním typem izomerie je izomerie stereochemická, kdy polymery s vysokým stupněm pravidelnosti v prostorovém uspořádání jsou taktické, naopak s nahodilou distribucí konfigurací jsou ataktické (E). Pokud všechny substituenty směřují do jednoho poloprostoru jedná se o polymer izotaktický (F), pokud se však substituenty pravidelně střídají v jednom i druhém poloprostoru hovoříme o polymerech syndiotaktických (G) [1, 2].



Obrázek 1 - Izomerie makromolekulárních látek [1].

1.1.2. Charakteristické znaky makromolekulárních látek

Molekulová hmotnost

Makromolekulární látky se od látek nízkomolekulárních liší svou molekulovou hmotností, která rozhoduje o jejich chování za různých podmínek. Molekulová hmotnost polymerů se pohybuje v řádu desítek až milionů a závisí na polymeračním stupni neboli počtu monomerních jednotek v molekule daného polymeru. Polymerní látky tvořené jedním typem makromolekul mohou mít různý počet monomerních stavebních jednotek, a proto jim nelze připisovat přesně vyjádřenou relativní molekulovou hmotnost [1, 4].

Při syntéze polymerů se většina makromolekulárních látek vyskytuje ve formě polymerhomologické směsi, kde makromolekuly mají různý polymerační stupeň a tedy i různou relativní hmotnost. Pro charakterizaci takového polymeru používáme průměrné hodnoty polymeračního stupně a relativní molekulové hmotnosti a to střední polymerační stupeň a střední relativní molekulovou hmotnost. Zastoupení jednotlivých velikostí makromolekul pak zobrazuje distribuční křivka. Ta se stanovuje experimentálně například pomocí gelové permeační chromatografie a znázorňuje závislost hmotnosti polymeru o dané velikosti makromolekuly (frakce) na délce makromolekulárního řetězce nebo na jeho molekulové hmotnosti [1, 4].

Kovalentní vazba

Izolované makromolekuly vykazují několik specifických vlastností. Mezi první z těchto vlastností patří pevnost kovalentní vazby, ta je u makromolekulárních látek různá v závislosti na druhu atomů přítomných v řetězci. Aby byl atom chemického prvku zařazen do polymerního řetězce, musí být nejméně dvojnásobný, což splňují prvky jako je uhlík, kyslík, dusík, fosfor, křemík, síra a další kovy. Mezi vazby s vyšší pevností patří například -C-F- nebo -B-O-. Nejčastěji se vyskytující vazba -C-C- typická pro polymery vykazuje pevnost 335-355 kJ/mol [1].

Konformační izomerie

Další z vlastností je konformační izomerie. Pokud makromolekuly obsahují jednoduchou kovalentní vazbu, lze změnit prostorové uspořádání atomů a vazeb v molekule vlivem vnitřní rotace kolem této vazby, čemuž říkáme konformace resp. konformační izomerie. Sousední atomy se vždy snaží zaujmout konformaci s nejnižší energií (trans nebo

gauche konformaci). S každou změnou konformace dochází ke změně tvaru makromolekuly v prostoru. Lineární makromolekuly v roztocích vytvářejí konformaci tzv. statistického klubka připomínajícího zmuchlanou nit. Klubko se v roztoku snaží buď co nejtěsněji sbalit a vyhnout se tak styku s rozpouštědlem (špatné rozpouštědlo) nebo naopak expanduje a snaží se do kontaktu s rozpouštědlem dostat (dobré rozpouštědlo). Rozdíl mezi energetickými hladinami jednotlivých konformací pak určuje ohebnost molekuly, ta má vliv na viskozitu, bod tání a mechanické vlastnosti polymeru [1].

Fázový stav

Pro polymery je charakteristický přechodový tzv. kaučukovitý stav, což je stav na pomezí mezi sklovitým a kapalným stavem, který u nízkomolekulárních látek nenajdeme. Látku v tomto stavu lze poměrně snadno malou silou do neobvyklé míry deformovat. Mezi další typické fázové stavy polymerů patří stav:

- krystalický - vysoce uspořádaný stav
- amorfní - skelný (sklovitý) - neuspořádaný stav
 - kaučukovitý – přechodný stav
 - plastický – kapalný stav

Tuhý krystalický polymer při teplotě tání krystalů T_m přechází do plastického stavu. U amorfních polymerů dochází k přechodu ze sklovitého do kaučukovitého stavu, je-li teplota nižší než T_m . Teplota, při které tento děj probíhá se označuje jako teplota skelného přechodu T_g . Při zvýšení teploty, označované jako teplota tečení T_f , se polymer dostává do stavu plastického, což se projeví jeho tokem. U reálných polymerů lze nalézt teploty T_m , T_g i T_f .

O tom v jakém stavu se budou polymerní látky nacházet rozhoduje struktura hlavního řetězce, která může být lineární, rozvětvená nebo zesíťená a v druhé řadě chemický charakter atomů, které řetězec tvoří [4, 5].

Krystalizační schopnosti

Polymery s lineární a rozvětvenou strukturou mají schopnost či neschopnost krystalizovat. K samovolné krystalizaci dochází u polymerů termoplastických, vláknovitých a filmotvorných s vysokou pevností a houževnatostí, které jsou často špatně rozpustné nebo nerozpustné v organických rozpouštědlech. Polymery, které samovolně

nekrystalizují, ale k jejich krystalizaci je potřeba napětí nebo snížená teplota, vykazují za běžných podmínek kaučukovitý charakter a jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech, elastické a termoplastické. Existují však polymery, které nekrystalizují za žádných okolností. Tyto polymery jsou dobře zpracovatelné téměř všemi známými technologiemi, kromě zvlákňování [4].

Mezi další typické znaky makromolekul patří koloidní charakter roztoků, vysoká viskozita roztoků již při nízkých koncentracích, bobtnání a změna fyzikálně-mechanických vlastností materiálu se zvětšující se délkou makromolekuly [5].

1.1.3. Rozdělení polymerů

Polymerní látky můžeme rozdělit podle několika hledisek. Z hlediska původu rozlišujeme polymery syntetické, které vznikají činností člověka a přírodní, kterými se zabývá tato práce. Další dělení polymerů je na elastomery, reaktoplasty a termoplasty.

Elastomery jsou materiály, které můžeme deformovat pomocí poměrně malých sil, bez toho, aniž by došlo k jejich porušení. Příkladem je pryž, která se vyrábí z kaučuku. Termoplasty jsou polymery, které lze vlivem zvýšené teploty převést z tuhého stavu do plastického, přičemž tato změna je vratná. Nejznámějšími termoplasty jsou polyethylen, polyvinylchlorid a polystyren. Polymery, které přechází z lineárního stavu do síťovaného, přičemž tato změna je nevratná, nazýváme reaktoplasty. Nejčastěji se zpracovávají vytvrzováním, kdy se stávají nerozpustnými a netavitelnými. Mezi reaktoplasty patří novolaky, rezoly a fenolické pryskyřice [3, 4].

2 Makromolekulární látky přírodního původu

2.1. Charakteristika a rozdělení

Makromolekulární látky přírodního původu neboli biopolymery, vznikají složitými biochemickými reakcemi rostlin, zvířat a mikroorganismů. Tyto reakce jsou biokatalyzovány stereospecifickými enzymy. Od syntetických polymerů se biopolymery liší tím, že ve svém základním řetězci obsahují kyslík nebo dusík, a to je také důvodem proč jsou biologicky rozložitelné.

Biopolymery můžeme rozdělit na biopolymery přírodního původu a speciální biopolymery. Speciální biopolymery jsou syntetizovány z biomolekul monomerů, ale nevykazují parametry vysokomolekulárních látek, patří sem polylaktidová kyselina (PLA) a triglyceridy. Velký význam mají také anorganické makromolekulární látky jako jsou křemen, silikáty, korund a jiné [1, 3].

Rozdělení přírodních polymerů:

- 1) polysacharidy
- 2) polypreny
- 3) proteiny
- 4) přírodní polyestery produkované mikroorganismy
- 5) polynukleotidy

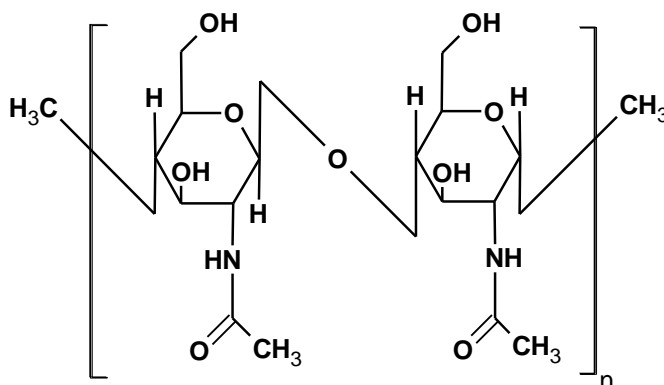
2.2. Polysacharidy

Polysacharidy jsou látky tvořené z deseti a více monosacharidových jednotek, které jsou vzájemně spojené glykosidovými vazbami. Rozdělujeme je na homopolysacharidy, což jsou z hlediska makromolekulární chemie homopolymery, tedy látky tvořené stejnými monomery (s výjimkou koncových jednotek) a heteropolysacharidy, neboli kopolymery, jejichž molekuly jsou tvořené ze dvou a více různých monosacharidů nebo jejich derivátů. Řetězce polysacharidů mohou být lineární (větvené, nevětvené) nebo cyklické [6].

V přírodě se nachází polysacharidy jak rostlinného, tak i živočišného původu. Rozpustné polysacharidy se používají v mnoha odvětvích potravinářského průmyslu a v dalších oborech, kde slouží jako plniva, zahušťovadla a stabilizátory disperzí. Některé polysacharidy dokonce zvyšují viskozitu výrobků nebo jsou gelotvornými látkami [6].

2.2.1. Chitin a chitosan

Chitin (Obrázek 2) je přírodní polysacharid tvořený N-acetyl-D-glukosaminovými funkčními jednotkami spojenými $\beta(1\rightarrow4)$ vazbami. V přírodě je největší množství chitinu obsaženo v exoskeletu bezobratlých živočichů (krabů, humrů). Dalším zdrojem chitinu jsou kutikuly hmyzu a buněčné stěny hub. Po využití bezobratlých živočichů jakožto pokrmů v potravinářském průmyslu se jejich exoskelet stává odpadem, ten bývá dále zpracován a je z něj získáván chitin nebo jeho cennější derivát chitosan [7].



Obrázek 2 - Chitin [8].

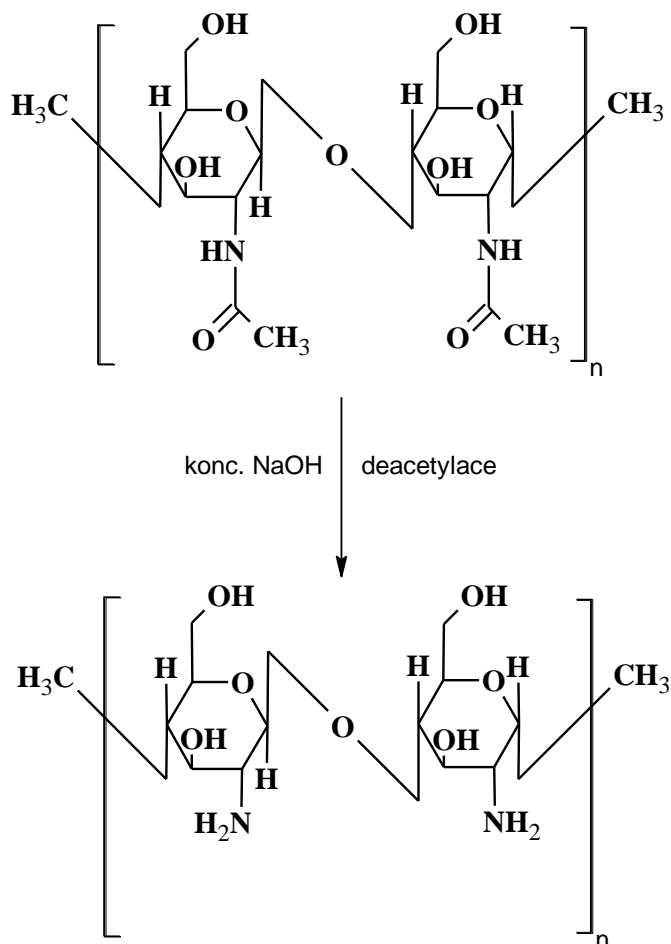
Izolace chitinu a jeho převedení na chitosan zahrnuje několik následujících kroků. V prvním kroku je exoskelet měkkýšů rozdrcen na příslušnou velikost a pomocí vroucí vody je z něj odstraněn případný přítomný organický materiál obsažený na jeho povrchu. Následuje sušení při teplotě 80°C. Nasušený odpad je nejprve ošetřen kyselou úpravou, čímž dojde k demineralizaci (odstranění minerálního vápníku - CaCO₃). Reakce se obvykle provádí pomocí HCl při pokojové teplotě viz. rovnice, případně mohou být použity i jiné kyseliny jako HNO₃, HCOOH, H₂SO₄ nebo CH₃COOH [8, 9].



Dalším krokem je deproteinizace, kdy dochází k odstranění bílkovin a to nejčastěji za pomoci vodného 1-10% roztoku NaOH, případně jiných činidel jako jsou Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂ nebo Na₂SO₃. Reakce probíhá při teplotě 65-100°C po dobu 0,5 až 75h. Dobu a teplotu reakce je potřeba hlídat, aby nedošlo k parciální deacetylaci polymeru.

Posledním krokem je odbarvování přítomných pigmentů jako jsou astaxanthin, kantaxanthin, astacen, lutein a β -karoten. Tyto pigmenty jsou extrahovány při pokojové teplotě pomocí acetonu, chloroformu, etheru, etanolu nebo ethyl acetátu [8, 9].

Výsledným produktem je chitin, který může být dále deacetylací (Obrázek 3) pomocí 40-50% roztoku NaOH nebo KOH převeden na chitosan. Reakce probíhá při teplotě 100°C v inertní atmosféře a jako redukční činidlo je používán NaBH₄ nebo thiofenol, aby se zabránilo případné depolymerizaci [8, 9].



Obrázek 3 - Deacetylace chitinů na chitosan [8].

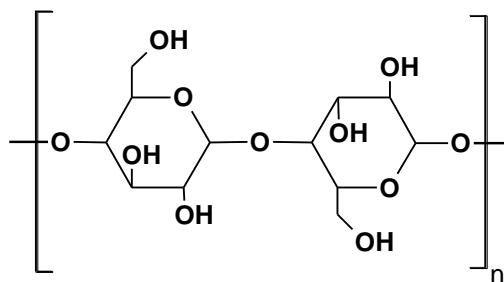
Vzniklý chitosan je lineární ve vodě nerozpustný polysacharid, který je schopný vytvářet hydrogel, neboli zesíťovanou makromolekulární síť se schopností bobtnat ve vodě a jiných biologických kapalinách. Nevýhodou hydrogelů jsou horší mechanické vlastnosti, a proto se upravují mísením s jinými polymery a síťováním. V případě chitosanu se úprava provádí síťováním pomocí 5-10% glutaraldehydu ve formě 1% vodného roztoku. Po tomto zákroku vzniká polovysušený chitosanový hydrogel, který se dosušuje při teplotě 55°C ve vakuové sušárně.

Chitosan díky jeho biodegradabilitě a biokompatibilitě s tkáněmi nachází četná uplatnění nejen v medicíně a farmacii, ale i v dalších oblastech průmyslu [10].

2.2.2. Celulóza

Celulóza (Obrázek 4) tvoří strukturu buněčných stěn, ve kterých má podobu fibril neboli vzájemně sdružených, prodloužených celulózových řetězců, uspořádaných do vyšších celků. Celulózový řetězec je tvořen jednotkami glukózy, které jsou spojené v polohách 1,4 pomocí β -glykosidické vazby [1]. Vzniká v rostlinách při procesu fotosyntézy ze základních prvků: uhlíku, vodíku a kyslíku [1, 3]. Schopnost vytvářet celulózu mají také některé bakterie např. *Gluconacetobacter xylinus* [11]. V přírodě se vyskytuje ve spojení s dalšími látkami jako např. s hemicelulózou, ligninem, vosky a pektiny [3]. Je nerozpustná ve vodě a v dalších běžných rozpouštědlech, ale dobře se rozpouští v roztocích mědi s amoniakem nebo aminy [1]. Je netavitelná a není termoplastická. Nejčastěji se získává ze dřeva jehličnatých stromů, kde tvoří 50%, případně z bavlny, která v suchém stavu obsahuje až 90% celulózy [4, 10].

Při zpracování dřeva v papírenském průmyslu, je pod pojmem celulóza (buničina) myšlena nedefinovaná směs látek s převahou celulosy, která se získává delignifikací dřeva [16].



Obrázek 4 - Celulóza [3].

Proces získávání buničiny začíná zpracováním dřeva zbaveného kůry, která často obsahuje ionty kovů a částičky písku, které jsou při výrobě celulózy nežádoucí. Tento proces nazýváme odkornění [14]. Dalším krokem je rozvlákňování, kdy dochází k uvolnění celulózových vláken ve dřevě od jejich pojiv např. ligninu, pryskyřic, a to nejčastěji za pomoci chemikálií, jejichž cílem je právě depolymerizace ligninu, rozrušení jeho vazeb s polysacharidy a zvýšení jeho rozpustnosti bez toho, aniž by došlo k porušení řetězce celulózy a hemicelulózy [13, 15, 19]. Dřevní štěpky jsou rozvařeny ve velkých kotlích za přítomnosti chemikálií, sulfitovým, sulfátovým (Kraftovým) nebo semichemickým způsobem [17].

Kraftův (alkalický) způsob je založen na použití směsi NaOH, Na₂S a Na₂CO₃. Reakce trvá 2 až 5 hodin při teplotě 160-175°C a tlaku 689-930 kPa v závislosti na druhu dřeva a dochází při ní k hydrolýze většiny ligninů na alkoholy a kyseliny [14, 13]. Výsledná buničina má hnědou barvu a využívá se na výrobu balících papírů, papírů na výrobu pytlů, papírových

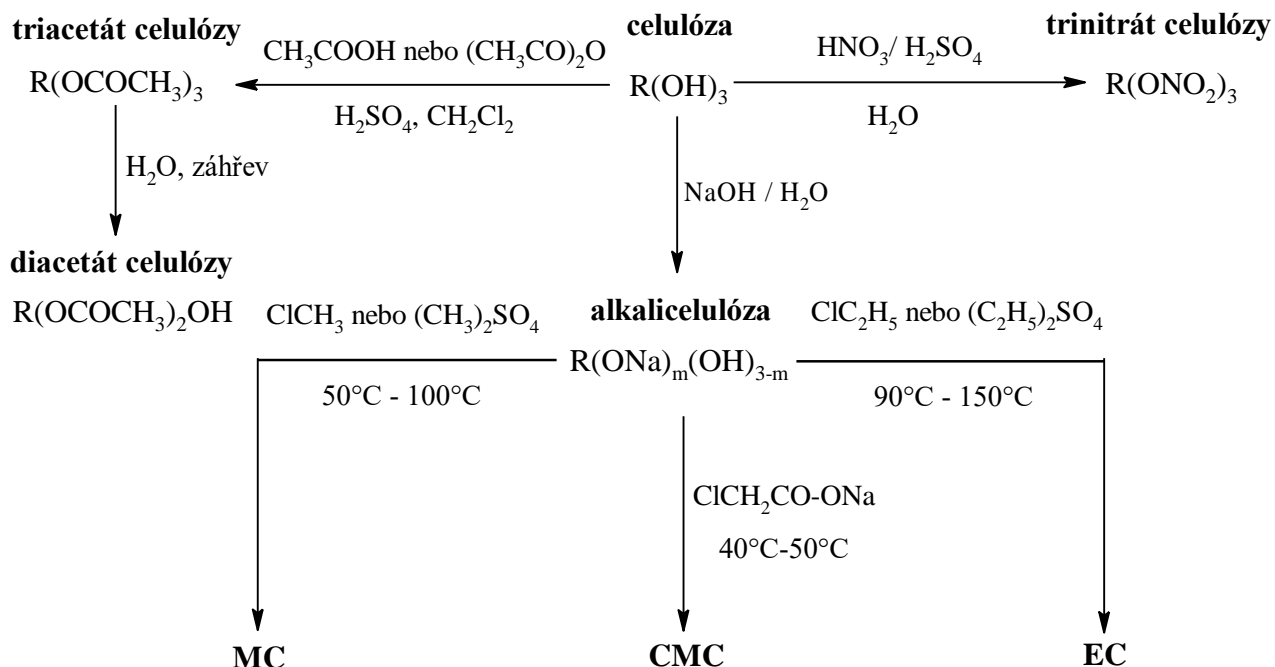
desek a vlnité lepenky [15]. Výhodou Kraftova způsobu je nejvyšší šetrnost k životnímu prostředí [17].

Nejčastější způsob pro získání derivátů celulózy a regenerované celulózy je sulfitová metoda [17]. Používán je u ní např. roztok $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ a SO_2 . Výsledná buničina obsahuje 88-90% α -celulózy, přičemž toto množství je možné ještě navýšit pomocí alkalického čištění a bělení [18]. Z buničiny získané sulfitovým způsobem lze vyrábět jemné papíry jako je papír knihařský, tkáňový či obalový [14].

Posledním krokem zpracování buničiny je její bělení. To vede k odstranění zbytkových ligninů a to pomocí O_2 , H_2O_2 , O_3 nebo ClO_2 [13, 19].

Deriváty celulózy

Abychom mohli celulózu přetvářet, je nutné ji přeměnit na deriváty rozpustné ve vodě [4]. Protože celulóza obsahuje jednu primární a dvě sekundární alkoholické skupiny, můžeme ji řadit mezi polyalkoholy a modifikovat ji na estery (Obrázek 5), jejichž nejvýznamnější zástupci jsou acetáty, nitráty a ethery, viz (Obrázek 5), mezi které patří např. methylcelulóza (MC), karboxymethylcelulóza (CMC), ethylcelulóza (EC), hydroxypropylcelulóza (HPC) a hydroxypropyl-methylcelulóza (HPMC) [5, 10].



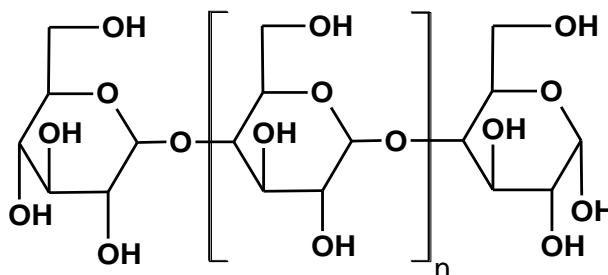
Obrázek 5 - Syntéza vybraných etherů a esterů celulózy [20].

2.2.3. Škrob

Škrob (Obrázek 6) je druhý nejrozšířenější biopolymer. V podobě zrn je procesem zvaným asimilace ukládán do buněk zásobních orgánů plodin jako jsou brambory, rýže, kukuřice, obilí aj. Pro rostlinu je důležitým zdrojem energie umožňujícím její růst [3]. Strukturu škrobu tvoří dva homopolysacharidy, lineární amyulóza rozpustná v horké vodě a ve vodě nerozpustný rozvětvený amylopektin. Kyselou hydrolyzou se amyulóza a amylopektin štěpí na molekuly α -D-glukopyranosy, které se dále štěpí na H_2O a CO_2 za uvolnění energie [3, 10].

Obsah amylopektinu u běžných škrobů dosahuje až 80%. Škrobová zrna jsou ve studené vodě nerozpustná, v teplé bobtnají a při delším zahřívání při teplotě 60-72°C podléhají želatinaci (mazovatění) [4, 6].

Granule škrobu se v buňkách vyskytují volně, nejsou nijak chemicky ani fyzicky vázány na jiné složky suroviny, a proto je proces izolace škrobu jednoduchý. Granule jsou nejprve mechanicky rozdrceny a poté vypíráním a dekantací odděleny na sítích nebo v odstředivkách. Výsledným produktem je škrob [6].



Obrázek 6 - Škrob [21].

Modifikované škroby

Jak u celulózy, tak i u škrobu provádíme různé modifikace, jejichž cílem je vylepšení některých fyzikálních a chemických vlastností a to změnou struktury škrobu nebo modifikací vodíkových vazeb [6, 10]. Škroby mohou být modifikované:

1) Přeměnou (konverzí, degradací) a to hned několika způsoby.

První možností je kyselá hydrolyza pomocí zředěných minerálních kyselin jako jsou 2% H_2SO_4 nebo <7% HCl . Dále je lze přeměnit oxidací peroctovou kyselinou, H_2O_2 , $NaOCl$

nebo KMnO_4 , přičemž dochází k odstranění barevných látek, nejčastěji karotenoidů. Výsledkem jsou bělené škroby. Pokud reakce probíhá v slabě alkalickém prostředí dochází k začlenění karboxylových a karbonylových skupin do molekuly a vzniku škrobů oxidovaných. Záhřevem škrobů, které jsou okyselené malým přídatkem zředěných minerálních kyselin (0,2% HCl , H_3PO_4 nebo H_2SO_4) získáme škroby dextrinované, mezi jejichž výhody patří snadnější zpracování a filmotvorné vlastnosti [6, 10].

2) Zesíťováním

Zesíťování slouží ke zvýšení stability škrobové granule, případně k retardaci jejího bobtnání. Zesíťené škroby jsou více odolné při tepelném, kyselém a střížném zpracování. Nejčastěji připravované jsou adipáty, které vznikají reakcí škrobů s adipanhydridem (ve směsi s acetanhydridem) ve slabě alkalickém prostředí a fosfáty vzniklé reakcí s POCl_3 . V textilním průmyslu jsou využívány xantháty vzniklé reakcí škrobu se sirouhlíkem [6, 10].

3) Stabilizací

Cílem stabilizace je stabilita granulí škrobu při nízkých teplotách a zabránění jejich smršťování. Mezi deriváty škrobů vzniklé stabilizací patří estery (acetáty, fosfáty, sukcináty) a ethery (hydroxyalkylethery).

Zesíťené a stabilizované škroby mohou být dále modifikovány a to kombinací kyselých hydrolyzy a dextrinace nebo dextrinací a síťováním.

Další způsob modifikace je enzymová hydrolyza. Příkladem jsou cyklodextriny, které vznikají hydrolyzou škrobu pomocí katalyzátoru CGTasy, kterou produkují bakterie rodu *Bacillus* [6, 10].

2.3. Polypreny

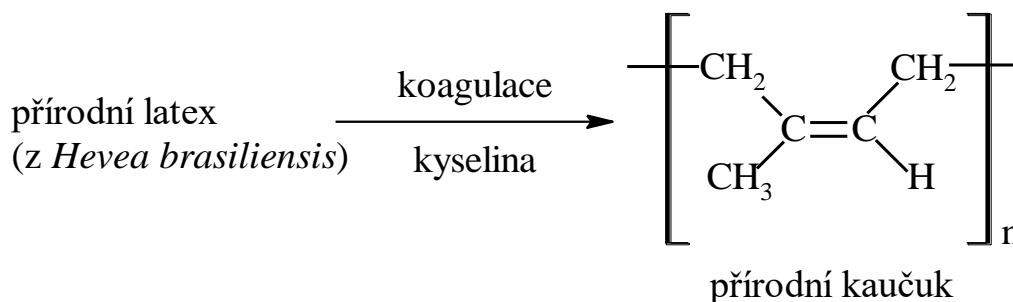
V přírodě se vyskytují zástupci jako je kaučuk, gutaperča a balata. Základním stavebním monomerem polyprenů je isopren [1].

2.3.1. Přírodní kaučuk

Přírodní kaučuk (NR), chemicky cis-1,4-polyizopren, je obsažen ve více než 2500 druzích rostlin. Přírodní kaučuk obsahuje 94% 1,4-polyizoprenu. Nejčastěji je získáván ze stromu *Hevea brasiliensis*, kde se nachází ve formě mléčné šťávy zvané latex. [1, 22]. Složení přírodního latexu závisí na mnoha okolnostech, jako je stáří stromu, roční období či způsob

čepování. Průměrně latex obsahuje 35% kaučukového uhlovodíku, 60% vody a zbylá procenta představují bílkoviny, pryskyřice, popel a cukry [4].

Vulkanizace je důležitá reakce kaučuku se sírou za tepla, kdy původně plastický kaučuk přechází na elastický vulkanizovaný kaučuk zvaný – pryž. Právě elasticita je významnou vlastností kaučuků [1]. NR představuje přibližně 42-46% veškeré gumy používané ve světě při výrobě pneumatik [23].



Obrázek 7 - Izolace přírodního kaučuku z latexu [23].

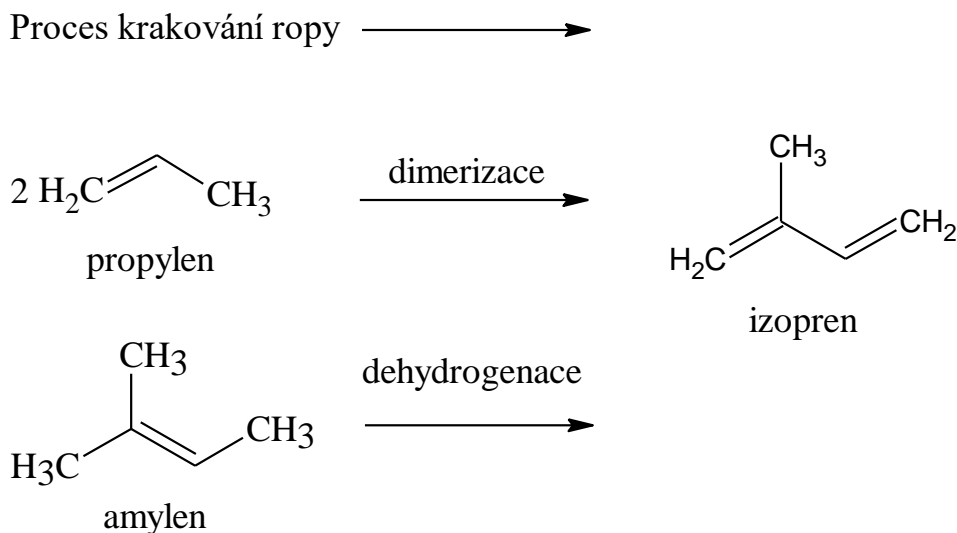
Získávání latexu se provádí pomocí speciálního žlábkovitého nože, kterým se do kůry stromu vytvoří šikmý zářez vedený téměř až ke kambiu, tedy místu, kde se latex vyskytuje. Vlivem vnitřního tlaku je latex vytlačován a zachycován do připravené nádoby. Takto izolovaný latex je buď zpracován přímo, nebo stabilizován pomocí amoniaku či roztoku KOH a připraven k pozdějšímu zpracování či přepravě [20].

Izolaci kaučuku z latexu lze provádět různými způsoby. Nejčastějším způsobem prováděným přímo na kaučukovníkových plantážích je však srážení pomocí mravenčí či octové kyseliny [1]. Vznikající sražené bloky se perou ve vodě, ždímají pomocí válců a dále zpracovávají do podoby uzeneho kaučuku nebo světlé krey [4].

Syntetický přírodní kaučuk

V padesátých letech *Goodich a Goodyear* zjistili jak syntetizovat cis-1,4-polyizopren označovaný podle standardních zkratk IR. Tento syntetický IR obsahuje stejně jako NR i další polymerní struktury jako jsou 3,4 a trans-1,4-polyizopren, ty ale u IR nevykazují vysoké mezní hodnoty pevnosti v tahu, ani pevnost v tahu, kterou lze dosáhnout u NR. Další, čím se NR odlišuje od IR je obsah mastných kyselin a bílkovin, které se u IR nevyskytují. Výroba IR se provádí přímo z monomeru izoprenu a dnes představuje 6,5% celosvětové výroby syntetických kaučuků [23].

Izoprenový monomer lze získat jedním ze tří průmyslových procesů, které zobrazuje (Obrázek 8). Takto získaný monomer je poté pomocí stereospecifických Zieglerových katalyzátorů přeměněn na cis-1,4-polyizopren [23].



Obrázek 8 - Průmyslové procesy získávání izoprenu [23].

Deriváty přírodního kaučuku

Prvním z derivátů je chlorkaučuk vyráběný zaváděním chloru do zředěného roztoku kaučuku. Mezi jeho výhody patří nehořlavost a vysoká odolnost vůči chemickým činidlům. Nejčastěji se používá k přípravě antikoročních nátěrových hmot a spojování pryže s kovem [20].

Hydrochlorid kaučuku se připravuje zaváděním suchého HCl do roztoku kaučuku a zpracovává se do podoby fólií, případně je nanášen na papír. Jeho výhodou je vysoká ohebnost a nepropustnost vlhkosti. Používá se jako obalový materiál v potravinářství [4].

2.4. Proteiny

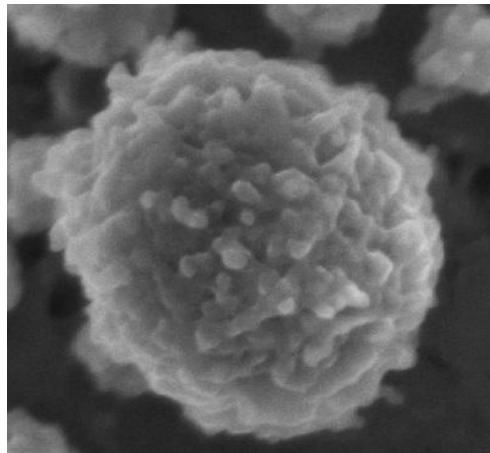
Proteiny jsou polymery aminokyselin, které vznikly procesem proteosyntézy. Jejich molekuly obsahují více než stovky aminokyselin, které jsou vzájemně vázány peptidovou vazbou do lineárních řetězců. Kromě peptidových vazeb mohou obsahovat také vazby disulfidové, esterové a amidové. Na molekuly proteinů jsou často vázány molekuly vody, anorganické ionty, lipidy, cukry nebo nukleové kyseliny [6]. Proteiny jsou základem všech

živých organismů, v nichž plní různé funkce. Rozlišujeme proteiny živočišného a rostlinného původu [4].

2.4.1. Kasein

Kasein je nehomogenní mléčný protein, který je tvořen 0,85 % fosforu a je tedy řazen mezi fosfoproteiny. Od rostlinných proteinů se odlišuje obsahem esenciální aminokyseliny lysinu [6, 10]. Obsahuje také serin jehož –OH skupiny jsou esterifikovány kyselinou fosforečnou, která je vázaná ve formě vápenaté soli. [1] V mléce se vyskytuje ve formě komplexů a micel (Obrázek 9) v podobě α_{S1} -, α_{S2} -, β -, γ -, κ - kaseinu [6, 10]. Jedna micela kravského mléka je tvořena zhruba 20 000 molekulami kaseinů [6]. Kasein nachází uplatnění jako obalový materiál potravin a mikroenkapsulační materiál pro potravinová aditiva. Dále je používán pro výrobu lepidel na dřevo a papír, výrobu vláken a plastů nebo jako adhezivum k lepení etiket na lahve [1, 10].

Podle způsobu získávání rozlišujeme kasein kyselé a sladký. Kyselé kasein je získáván okyselením mléka při teplotě 30°C na pH 4,6. Sladký se získává pomocí $MgSO_4$ při téže teplotě [10].



Obrázek 9 - Zobrazení kaseinové micely pomocí FE-SEM metody [24].

2.4.2. Keratin

Keratin je strukturální vláknitý protein, který vzniká jako produkt činnosti epitelových buněk [6]. Vyskytuje se v epidermis a kožních útvarech jako jsou vlasy, nehty, srst, kopyta, štětiny, peří, rohy, vlna aj. [6, 10]. Je tvořen aminokyselinami s obsahem síry a to cystinem, cysteinem a methioninem. Vyskytuje se ve dvou formách α - u savců a β - u ptáků a plazů. Ve

formě α - obsahuje keratin zbytky cysteinu, které spojují sousední polypeptidové řetězce. V důsledku toho je α - keratin pevný v ohybu a nerozpustný [10].

Redukovaný keratin

Při redukci keratinu dochází k štěpení disulfidických vazeb a vodíkových můstků. Redukčním činidlem bývá nejčastěji 2-merkapt ethanol nebo kyselina thioglykolová. Redukce probíhá v prostředí močoviny, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nebo NaHSO_3 za vyšších teplot a její výtěžek se pohybuje mezi 30-70%. Degradovaný keratin lze připravit také alkalickou, kyselou nebo enzymovou hydrolyzou. Vodné roztoky redukovaného keratinu nachází své aplikace jako obalový materiál pro mikrokapsule. Hydrolysáty keratinu tvoří povlaky a obaly na maso, případně jsou používány v kosmetickém průmyslu [10].

2.4.3. Kolagen a želatina

Kolagen patří mezi glykoproteiny s obsahem 0,4 až 12% cukrů. Vyskytuje se ve všech pojivových tkáních jako jsou kosti, kůže či chrupavky. U savců je nejrozšířenější kolagen typu 1, obsažený v kostech a kůži, který je tvořený řetězci α_1 a α_2 kolagenu. Kolagenní vlákna vznikají z tropokolagenu spontánní agregací [6]. Ve vodě, roztocích solí a zředěných roztocích kyselin a zásad je nerozpustný [3, 6].

Dalším významným živočišným proteinem je želatina, ta se získává z kolagenu při tepelném zpracování masa. V potravinářském průmyslu jsou nejčastějším zdrojem pro výrobu želatiny hovězinové škály, šlachy, vepřovicová či ovčí kůže nebo kolagenní extrakty z kostí [3, 6]. Uvedené zdroje jsou podrobeny částečné alkalické nebo kyselé hydrolyze a následně je z nich pomocí extrakce vodou izolována potravinářská želatina, která se aplikuje jako jedlý film či povlak na zeleninu, ovoce, mražené a chlazené potraviny [10].

2.5. Přírodní polyestery produkované mikroorganismy

Přírodní polyestery jsou produkty bakterií, které mají k dispozici nadbytek uhlíku. Nejznámější jsou polyhydroxyalkanoáty (PHA), mezi které patří např. polyhydroxybutyrát (PHB), polyhydroxyvalerát (PHV) a polyhydroxyhexanoát (PHH). Tyto polyestery jsou v současné době produkovány synteticky. Mikroorganismy vytvářející PHA jsou pěstovány na uhlíkových substrátech v bioreaktorech. Využití nacházejí v medicíně, kdy jsou používány k výrobě chirurgických nití a také slouží pro výrobu řízeně uvolňovaných léčiv [3].

3 Aplikace a vlastnosti přírodních makromolekulárních látek v polymerních a kompozitních materiálech

3.1. Adheziva

Adheziva neboli lepidla, jsou látky, které se používají pro přilnutí (adhezi) dvou různých povrchů pevných předmětů tzv. adherentů. Adherenty mohou být papír, dřevo, sklo, kovy, plasty, keramika a další [24]. Z hlediska původu rozlišujeme lepidla přírodní a syntetické [25]. Adheziva, která se vyrábí z přírodních polymerů, jsou biodegradabilní, mají nízkou cenu díky dobré dostupnosti surovin a jsou rozpustná či dispergovatelná ve vodě. Dostupná jsou v podobě tekutiny nebo suchého prášku, který se mísí s vodou [10, 27]. Jejich nevýhodou je relativně vysoká viskozita a nízká koheze [10].

3.1.1. Proteinová adheziva

Řadíme sem především adheziva kaseinová, glutinová a albuminová. Suchá kaseinová lepidla jsou před použitím smíchána s vodou. Dobře fungují při pokojové teplotě, tudíž nemohou být použita pro venkovní aplikace, i když jsou odolnější vůči teplotním změnám a vlhkosti více než jiná lepidla na bázi vody. Pro zvýšení jejich trvanlivosti jsou kombinována s latexem a dialdehydovým škrobem. Obecně jsou kaseinová lepidla odolná vůči organickým rozpouštědlům [25, 26].

Proteinová adheziva byla v minulosti používána v potravinářském průmyslu k lepení etiket na lahve. Dále se používaly k výrobě vlnité lepenky nebo k lepení tapet či známek. Primární využití nacházely při výrobě překližky pro interiérové aplikace. Nevýhodou těchto proteinových adheziv však bylo bobtnání proteinu či jeho rozpouštění při kontaktu s vodou, čímž docházelo ke zhoršení či úplné ztrátě adhezivních vlastností lepidla [10].

Jianyu Xu, Ziwen Fan, Lijie Duan a Guanghui Gao vytvořili hydrogel (Obrázek 10) s velmi dobrými adhezivními vlastnostmi zavedením kaseinu jakožto adhezivního faktoru na polyakrylamid (PPAm). Autoři této studie [30] zjistili, že díky přítomnosti hydrofobních řetězců κ -kaseinu, amino a karboxylové skupině dokáže tento hydrogel interagovat s různými organickými a anorganickými substráty jako je zlato, keramika, stříbro, železo, nerez, polyethylen, pryž, niklová slitina, sklo, dřevo, plast, křemičitý kaučuk a karneol. Dále tento hydrogel vykazuje dobrou přilnavost ke tkáním, bez toho aniž by došlo k jejich podráždění či zánětlivé alergické reakci. Navrhování adhezivních hydrogelů na bázi proteinů má do budoucna veliký potenciál [30].



Obrázek 10 - Kasein-PPAm hydrogel a jeho přilnavost k různým substrátům [30].

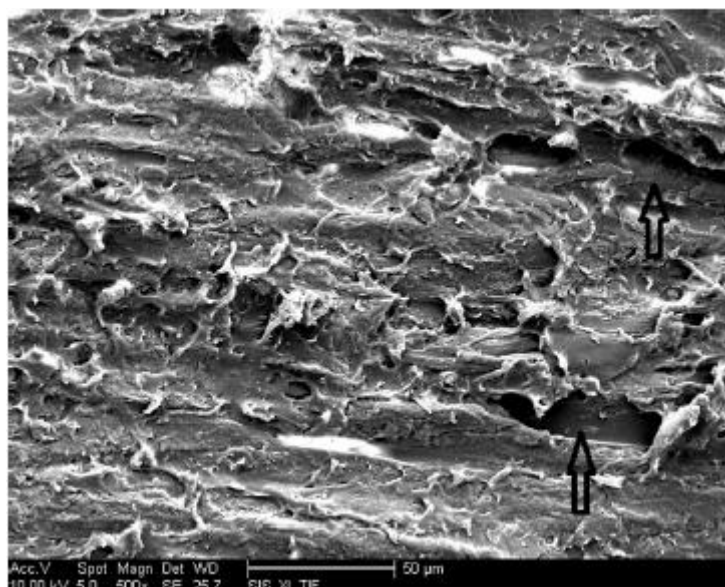
3.1.2. Polysacharidová adheziva

Škroby jsou zahřívány v alkalickém roztoku (např. hydroxidu sodného) a poté ochlazeny na pokojovou teplotu za vzniku disperzí. Po tomto ochlazení se aplikují jako lepidlo za studena. V minulosti byly používány jako adheziva pro papírové krabice či jiné papírenské aplikace, případně k označování lahví [27].

Yanhua Zhang, Longlong Ding, Jiyu Gu, Haiyan Tan a Libin Zhu vytvořili lepidlo (Obrázek 11) pro dřevo na bázi škrobu pomocí graft kopolymerace. Jako oxidační činidlo použili peroxid vodíku, vazebným činidlem byl $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Dále použili butylacetát a vinylacetát jako komonomer. Vzniklým adhezivem byly spojeny dva kusy dřeva při tlaku

1MPa a teploty 25°C po dobu 24 hodin. Dle studie [54] bylo zjištěno, že vazebná pevnost lepidla dosahuje 7,88 MPa v suchém a 4,09 MPa v mokřem stavu. Dále studie uvádí, že lepidlo s obsahem 9,0% vazebného činidla vykazovalo vyšší odolnost vůči vodě o 37,2%.

Silanové vazebné činidlo se tedy jeví jako vhodný kandidát pro zvýšení odolnosti lepidel na bázi škrobu vůči vodě [54].



Obrázek 11 - SEM snímek fraktury povrchu dřeva s lepidlem na bázi škrobu [54].

Dextriny vznikají jako produkty při hydrolyze škrobu a používají se jako lepidla pro papír a lepenku. Laminovací lepidla se vyrábějí z vysoce rozpustných bílých dextrinů a obsahují plnidla jako jííl, alkálie či borax [27].

3.1.3. Adheziva na bázi derivátů celulózy

Mezi estery celulózy využívané jako adheziva patří acetáty, acetobutyráty a také nitráty (nitrocelulóza). Acetát a acetobutyrát celulózy je oproti nitrátům více odolný vůči teplu, ale naopak méně odolný vůči působení vody. Vysušené adhezivum nitrátocelulózy je vysoce hořlavé. Využití nachází tyto adheziva při lepení kůže, dřeva či papíru [26].

Ethery celulózy, které se používají jako adheziva jsou ethylcelulóza, hydroxyethylcelulóza, methylcelulóza a benzylcelulóza. Ethyl a benzyl-celulóza se používají jako tavná lepidla. Methylcelulóza bývá hojně využívána jako lepidlo pro balení potravin je totiž pevná, zcela netoxická a bez zápachu [26].

3.1.4. Kaučuková adheziva

Lepidla na bázi přírodního kaučuku mají specifickou vlastnost a to, že lepí za sucha či za tlaku. To znamená, že pokud máme dva povrchy čerstvě potažené kaučukovým filmem naneseném z roztoku latexu nebo disperze, jsou tyto povrchy po úplném vyschnutí rozpouštědla schopné k sobě navzájem nebo k jinému povrchu přilnout. Této vlastnosti nebylo prozatím dosaženo u žádného synteticky vyrobeného kaučuku. Rozpouštědlem pro přírodní kaučuk jsou alifatické a částečně také aromatické uhlovodíky. Dobrým rozpouštědlem kaučuku je benzen. Lepidla s obsahem benzenu vyšším než 6% celkového objemu rozpouštědla se však z hygienických předpisů nemohou používat. Proto se většina roztokových lepidel vyráběných z přírodního kaučuku vyrábí za pomoci toluenu či rozpouštědlového nebo extrakčního benzínu. Pro snížení viskozity a přípravu kaučukových lepidel s vyšším obsahem sušiny se přidává malé množství 2% ethylalkoholu. Kaučuk má vysokou molekulovou hmotnost a tím i viskozitu již při nízké koncentraci, tento problém lze vyřešit plastikací, což však vede k poklesu pevnosti lepených spojů [28].

Lepidla na bázi přírodního kaučuku dělíme na nevulkanizující, regenerátová, vulkanizující a samovulkanizující [28].

Nevulkanizující patří mezi nejstarší a zároveň nejjednodušší kaučuková lepidla. Používají se pro nenáročné spoje, které jsou ohebné, odolné vůči nízkým teplotám a voděvzdorné či k pomocnému lepení. Mezi jejich nevýhody patří ztráta pevnosti při teplotách nad 50°C a také nejsou odolné vůči olejům a rozpouštědlům. Občas se k nim přidávají plniva jako např. křída, zinková běloba nebo vápno, která slouží k vyrovnání nerovného povrchu adherentu. Nevulkanizující lepidla se uplatňují při opravách obuvi, duší, v kožařském a galantérském průmyslu, či pro samolepící obálky, medicínské náplasti nebo elektroizolační pásy [28].

Regenerátová lepidla jsou vyráběna z regenerátu přírodní gummy a díky malé viskozitě mohou obsahovat velké množství sušiny a mít tak povahu tmelu. Jsou vhodné k lepení velkých ploch z důvodu dlouhodobě zachovávající lepivosti. Používají se k lepení podlah na beton, dřevo, železo či kámen. Dále pro lepení plstěných dílců karoserií, či k lepení těsnění na lakovaný plech.

Vulkanizující lepidla jsou na rozdíl od lepidel nevulkanizujících obohaceny o vulkanizační přísady. Díky vulkanizaci jsou pevnější, teplotněvzdornější a odolnější vůči rozpouštědlům.

Samovulkanizující lepidla vulkanizují za běžné teploty. Většinou jsou dvousložkové, kdy je kaučuk rozdělen na dvě části. Do jedné části je přidána síra a další vulkanizační přísady a do druhé ultraurychlovač. Tyto směsi se odděleně rozpouští a poté jsou každá zvlášť nanesené na jednu z adherentních ploch a těmito plochami pak slepené k sobě, nebo jsou před použitím smíchány dohromady. Používají se při výrobě nafukovacích výrobků, jako jsou například čluny, případně pro opravy duší, dopravních pásů či pláště [28].

3.1.5. Šelaková adheziva

Šelak je termoplastická pryskyřice, která vzniká jako produkt hmyzu. Využívá se jako tavný tmel pro lepení porézních materiálů, kovů, keramiky a slídy. Je odolný vůči vodě, olejům a mastnotě. Šelaky jsou součástí některých tavných lepidel [26].

3.2. Filmotvorné látky a látky tvořící povlaky

3.2.1. Potravinářské aplikace

Funkcí filmotvorných a povlakotvorných látek v potravinářském průmyslu je prodloužení trvanlivosti potravin a zároveň jejich ochrana před vlhkostí, O₂, oxidací, mikroorganismy, teplem a dalšími faktory, které by mohly způsobit jejich kontaminaci či zkažení. Nejčastěji jsou tvořené z biopolymerů a potravinářských přísad jako jsou antioxidanty, konzervační látky, antimikrobika, síťovadla, vitamíny, pigmenty a vůně. Součástí filmů jsou také změkčovadla neboli plastifikátory jako jsou sorbitol, glycerin, propylen glykol a mastné kyseliny, které omezují jejich křehkost [7, 10]. Rozdíl mezi filmem a povlakem je ten, že volný film (fólie) se vyrábí samostatně a až poté je aplikován jako ochranný obal na potraviny. Rozlišujeme filmy jednovrstvé, dvouvrstvé a vícevrstvé [10, 29]. Naopak povlak se aplikuje přímo na povrch materiálu, který chceme obalit a společně s materiálem je i konzumován [10].

Filmy používané v potravinářském průmyslu jsou nejčastěji na bázi polysacharidů nebo proteinů, případně jsou tvořeny jejich kombinací. Nevýhodou těchto filmů je horší odolnost vůči vlhkosti a to z důvodu jejich hydrofilní povahy [7]. Pro zvýšení odolnosti jsou proto kombinovány s jedlými vosky nebo mastnými kyselinami, které navíc zvyšují jejich lesk [10].

3.2.1.1. Proteinové filmy a povlaky

Jsou tvořené z potravinářsky čistých proteinů a aditiv. Pro úpravu filmových vlastností bývají proteiny modifikovány a to například pomocí tepla, úpravy pH, přidáním enzymů či solí nebo změnou obsahu vody. Proteiny s filmotvornými vlastnostmi jsou živočišného (kolagen, želatina, kasein) nebo rostlinného původu (kukuřičný zein, sójový protein či pšeničný gluten). Jejich mechanické vlastnosti lze upravit pomocí přísady polysacharidů, pro lesk a vylepšení bariérových vlastností jsou pak kombinovány s lipidy. Tuhost, flexibilita a stupeň protažení se vylepšuje pomocí změkčovadel, ty ale na druhou stranu snižují pevnost filmů a jejich bariérové vlastnosti [10].

Filmy vyrobené z izolátu sójového proteinu jsou tvořeny disulfidovými, hydrofobními a vodíkovými vazbami a fungují jako dobré bariéry vůči kyslíku a lipidům. Kvůli své hydrofilní povaze však mají omezené vodotěsné vlastnosti [29]. Připravují se z 10% roztoku bílkoviny litím a sušením nebo vytlačováním při teplotách do 180°C. Oproti syntetickým polymerním filmům vykazují nižší mechanické vlastnosti. Používají se pro výrobu obalů masných výrobků, či výrobu vícevrstevných obalů [10].

Pšeničný gluten je v podobě filmu excelentní bariérou proti kyslíku a oxidu uhličitému při nízké relativní vlhkosti. Jeho mechanické vlastnosti záleží na koncentraci změkčovadla, kdy při 30% koncentraci změkčovadla dochází až k 600% roztažitelnosti. Zvýšení roztažitelnosti způsobuje snížení pevnosti v tahu, proto se filmy síťují například pomocí vápenatých iontů [29]. Při teplotách kolem 95°C filmy podléhají žloutnutí. V kombinaci se včelím voskem se používají pro balení pečiva nebo pizzy [10].

Filmotvorné schopnosti zeinu, což je kukuřičný protein, jsou podobné pšeničnému proteinu. Filmy vytvořené odpařováním rozpouštědla jsou tvrdé, odolné proti oděru a tukům a lesklé. Zeinový film je také odolný proti vlhkosti a to díky přítomnosti několika hydrofobních aminokyselin [29].

Bugnicourt a spol. potáhli polyethyltereftalát (PET) o šířce 20cm a tloušťce 12μm syrovátkovým proteinem. Termomechanické a optické měření ukázalo vynikající lesk a vysokou transparentnost takto povlečeného polyethyltereftalátu. Dále tento povlečený substrát laminovali pomocí polyethylenu (PE) jakožto těsnící vrstvy za použití lepidla Liofol UK 3640/UK680. Vzniklý sendvičový kompozit PET/syrovátkový protein/PE byl podroben testu rychlosti průniku kyslíku při standardní teplotě a tlaku. Permeabilita kyslíku normalizovaná na tloušťku 100μm byla 0,4 cm³/m² d⁻¹ bar⁻¹. Studie [53] dále ukazuje, že

vícevrstvé fólie na bázi PET, PE a syrovátkového povlaku o tloušťce přibližně 45 μm vykazují mechanické vlastnosti kompatibilní s požadavky aplikací, jako je balení potravin s deformací při přetržení 70%, Youngovým modulem 850 MPa a nejvyšší pevností v tahu, která činí 22 MPa [53].

3.2.1.2. Polysacharidové filmy a povlaky

Mezi filmotvorné polysacharidy řadíme škrob, chitosan, škrobové hydrolyzáty (dextriny), alginát, karagenan a pektin [29].

Škrobový film se připravuje převážně z amylosy. Plastifikátorem je glycerol, případně sorbitol a jako síťovací činidlo je používán formaldehyd. Takto připravený vodný roztok je naléván na podložku a po odpaření vody vzniká křehký, transparentní film, který není příliš odolný vůči vodě. Odolnost lze vylepšit tak, že vodu nahradíme plastifikátorem, který je méně hydrofilní, případně film laminujeme pomocí voděodolného polymeru jako je např. hydroxybutyrát. Výsledné filmy jsou flexibilní, průsvitné a používají se jako obalový materiál potravin [10]. Filmy na bázi celulózy jsou účinné kyslíkové a uhlovodíkové bariéry. Jejich odolnost vůči vodní páře bývá zlepšena přidávkem lipidů. Filmotvorné vlastnosti vykazují také ethery celulózy jako je CMC, MC, HPMC a HPC [10, 29].

3.2.2. Medicínské aplikace

3.2.2.1. Povlaky polymerních materiálů využívaných v lékařství

Povrchy polymerních implantátů a protéz jsou modifikovány za účelem zlepšení jejich biokompatibility. Modifikace povrchů mohou být fyzikálně-chemické, mechanické či biologické. U biologických modifikací dochází k úpravě povrchů pomocí povlaků tvořených z přírodních makromolekulárních látek [55].

Proteinové povlaky jsou široce využívány pro povrchovou úpravu polymerů, jsou schopné potlačit adhezi krevních destiček a jsou vhodné pro podporu regenerace tkání. Plasmové proteiny, mezi které patří albumin, fibrinogen, imunoglobulin G, fibronectin a transferin byly použity jako povlaky polystyrenu a sulfonovaného polystyrenu. Bylo prokázáno, že výše zmíněné povlaky snižují míru adheze krevních destiček na tyto materiály, přičemž nejmenší adhezi vykazuje albuminový povlak, naopak nejvyšší adhezi má povlak z fibrinogenu [55].

Ze sacharidů je široce využíván jako potahovací materiál polymerních implantátů a zdravotnických prostředků chitosan, který snižuje tvorbu sraženin a také slouží k začlenění antimikrobiálních vlastností [55].

V současné době zatím neznáme přesný mechanismus antimikrobiálního účinku chitosanu, avšak jeho antimikrobiální účinnost byla prokázána u různých druhů mikroorganismů a hub. Využití chitosanu jakožto antimikrobiálního materiálu pro potahování nebo výrobu implantátů může snížit riziko infekce [8].

Almodóvar provedl několik výzkumů zaměřených na aplikaci chitosanových povlaků na implantační materiály používané zejména v inženýrství kostních tkání. Vlastnosti chitosanu jakožto povlaku biomateriálů závisí na stupni jeho deacetylace (DDA), který ovlivňuje molekulovou hmotnost, pevnost v tahu, biologickou rozložitelnost, hydrofilnost a chemické vlastnosti. Ukázalo se, že s poklesem DDA chitosanu dochází k nižší adhezi buněk na chitosanové povlaky [8].

Polyethylenové fólie pokryté chitosanem, připravené ponořením polyethylenového substrátu do roztoku chitosanu-acetátu vykazovaly podle studie [8] dobrou antibakteriální aktivitu proti gram pozitivním a gram negativním bakteriím jako jsou *E. coli* a *S. aureus*.

Dále byl chitosanový povlak testován na nanočásticích poly(etylen-co-vinylacetátu) používaných pro plicní podání karvedilolu. Díky chitosanu došlo ke zvýšení mukoadhezivních vlastností těchto nanočástic [8].

Granule polyethylentereftalátu pokryté porézní chitosanovou vrstvou působily jako adsorpční materiály při odstranění huminové kyseliny. Vysoká adsorpce této kyseliny nastala při kyselém a neutrálním pH vody. Dle studie [8] byla adsorpce způsobena tvorbou organického komplexu mezi protonovanou aminoskupinou chitosanu a huminové kyseliny. Z výsledků této studie vyplývá, že chitosan lze použít při odstraňování nabitých organických sloučenin z odpadních vod nebo jako ochranný povlak vůči některým typům bakterií. [8].

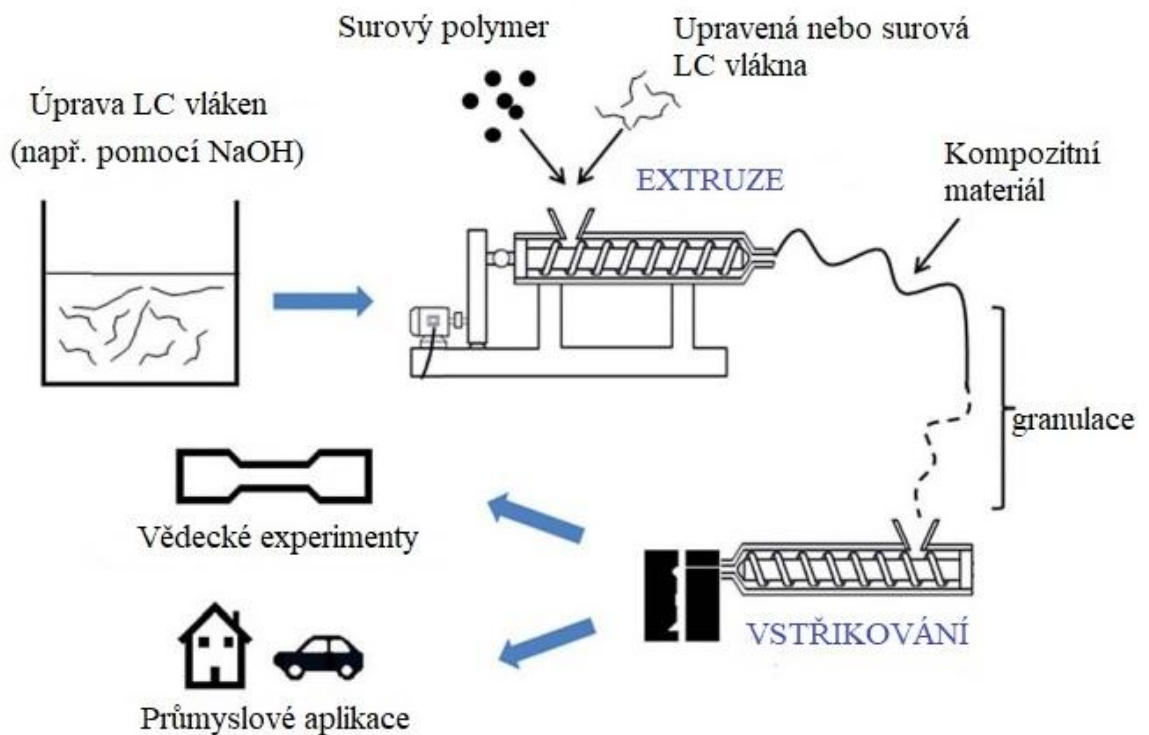
Aplikaci chitosanových povlaků na polymerní substráty lze provést novou metodou, která je založená na fyzikální depozici par. Příkladem je aplikace povlaku na poly(l-laktid) naprašováním pomocí elektronového paprsku. Povlaky nanosené touto formou přispěly ke zlepšení hydrofilních vlastností substrátu, což může do budoucna vést k lepší buněčné odezvě na tyto materiály [8].

3.3. Výztuže a plniva

3.3.1. Lignocelulózová vlákna

Přírodní vlákna slouží jako výztuž některých polymerních matric. Jejich výhodou je nízká hustota, bio-rozložitelnost a minimální abrazivní účinky. Mezi nevýhody však patří jejich citlivost na vlhkost. Hlavní složkou všech přírodních vláken je lignocelulóza (LC). Nejčastěji používaná lignocelulózová vlákna jsou z juty, sisalu, kenafu, lnu a bambusu. Přehled některých vlastností vybraných vláken je zobrazen v tabulce (Tabulka 1) [31].

Vlákna se do polymerních matric zabudovávají nejčastěji pomocí extruze (Obrázek 12), kdy je roztavená hmota pomocí otáčení tzv. šneku vytlačována do volného prostoru, ve kterém je chlazená vzduchem či vodou. Ještě předtím než jsou však vlákna do matrice začleněna, probíhá jejich úprava a to buď chemická, fyzikální, mechanická nebo biologická. Vzniklý kompozitní materiál podléhá granulaci a pomocí vstřikování do kovové formy ztuhne do podoby finálního výrobku [3,32].



Obrázek 12 - Zabudování LC vláken do polymeru v procesu extruze a následná úprava kompozitního materiálu [32].

Tabulka 1 - Vybrané vlastnosti LC vláken ve srovnání s vlákny skleněnými [31].

typ vlákna	modul (GPa)	hustota (g/cm ³)	pevnost v tahu (MPa)	prodloužení při lomu (%)	absorpce vlhkosti (%)
skleněné	70	2,5	3000	2,5	0
konopné	70	1,5	550-900	2	8
lněné	28	1,5	350-1000	3	7
jutové	27	1,3	400-800	2	12
sisalové	9-22	1,5	500-600	2	11
bavlněné	12	1,5	400	7	17
kokosové	5-6	1,2	175-220	20-30	10

V automobilovém průmyslu se vlákna využívají například k vyztužení polypropylenové matrice. Výsledné kompozitní materiály jsou používány při výrobě dveřních panelů, podlah kufřů, opěradel sedadel a palubních desek.



Obrázek 13 - Kompozitní díl vyztužený konopnými vlákny [37].

Epoxidové pryskyřice jsou v současnosti jedny z nejběžnějších polymerů, které se vyztužují pomocí přírodních vláken. Přírodní vlákna jsou v epoxidové matrici nejčastěji v kombinaci s vlákny syntetickými a dohromady tak tvoří tzv. hybridní polymerní kompozity,

což jsou materiály tvořené dvěma různými typy vláken vyztužující stejnou polymerní maticí nebo směsí polymerů, které jsou vyztužené pomocí jednoho typu vláken. Tyto polymerní kompozity mají vyváženou tepelnou stabilitu, jsou odolné vůči únavě a nárazům, mají nižší hmotnost a vyváženou pevnost a tuhost [34].

Matrice tvořené epoxidovou pryskyřicí s kombinací přírodních/syntetických vláken jakožto výztuží jsou používány jako konstrukční materiál v leteckém a automobilovém průmyslu. Dále slouží při výrobě rybářských lodí, falešných stropů, rámců jízdních kol či dveřních panelů. V následující tabulce (Tabulka 2) jsou zobrazené studie hybridních kompozitů s epoxidovou maticí a efekt jejich hybridizace [33].

Tabulka 2 - Složení hybridních polymerních kompozitů a efekt hybridizace [33].

matrice	vlákna	efekt hybridizace
epoxidová pryskyřice	lněné/uhlíkové	zlepšení mechanických vlastností a redukce tlumení vibrací kompozitů
	jutové/ E-skleněné	zlepšení mechanických vlastností
	banánové/konopné/skleněné	kombinace vláken vykazuje vynikající vlastnosti a může být použita jako potenciální materiál pro náhradu syntetických výztužných vláken
	sisalové/jutové/skleněné	hybridizace sisalového vlákna se skleněným zlepšuje tahové vlastnosti, zatímco hybridizace jutového vlákna se skleněným zlepšuje vlastnosti ohybové

Hiba Shaghaleh, Xu Xu a Shifa Wang také zkoumali vlastnosti celulóзовých vláken a dalších derivátů celulózy jakožto výztuží v polymerně kompozitních materiálech. Zjistili, že celulóзовá vlákna vyztužující vysokohustotní polyetylen zlepšily tepelné a mechanické vlastnosti tohoto materiálu. Vyztužení polymléčné kyseliny těmito vlákny zase vedlo k neočekávaně vysoké biologické rozložitelnosti materiálu [42].

3.3.2. Škrobová plniva

Původní myšlenkou zavedení přírodních plniv do technologie plastů bylo zvýšení jejich biologického rozkladu. Tento cíl však nebyl zcela dosažen, protože došlo vždy jen k rozkladu biopolymerní složky (plniva), zatímco plastová matrice byla pouze částečně mechanicky destruována. Nejčastějším degradabilním plnivem plastů byl v minulosti škrob

jakožto levná a dobře dostupná surovina. Používán byl jako plnivo polyolefinů, např. PE, LDPE [34]. V papírenském průmyslu se používal jako plnivo polyvinylalkoholu či poly-(N-methylolakrylamidu) pro povrchovou úpravu papíru [34].

Protože rychlost rozkladu škrobu závisela na mnoha faktorech jako je vlhkost, velikost částic, teplota zpracování či obsah prooxidantů, byly jako plniva používány spíše škroby modifikované [34].

Škrob, který obsahoval více než 0,5% vlhkosti byl při mísení s plastem hůře zpracovatelný. Rozklad plastů také záležel na množství plniva. Směsi s nízkým obsahem plniva se rozkládaly až za přídavku autooxidantů, naopak směsi s vyšším obsahem tepelně modifikovaného škrobu byly mikrobiálně rozloženy a residua dispergovány do prostředí [34].

V současnosti vyrábí italská firma Novamont pod značkou Mater-Bi® výrobky tvořené z různých syntetických materiálů, které jsou plněné negeneticky modifikovaným kukuřičným škrobem [34]. Jako syntetický materiál využívá Novamont např. polyester poly(ϵ -kaprolakton), který míchá až se 45% škrobu [35]. Výhodou těchto výrobků je, že jsou biologicky odbouratelné a kompostovatelné dle evropské normy UNI EN 13432. Lze je zpracovat běžnými metodami jako je foukání, lití, vytlačování/ tvarování za tepla či vstřikování. Aplikace nachází jako obalový materiál např. v podobě sáčků, či se využívají při výrobě cateringového nádobí [36].



Obrázek 14 - Aplikace škrobem plněných plastů značky Mater-Bi® [36].

3.3.3. Nanoplňniva a nanovýtzuže

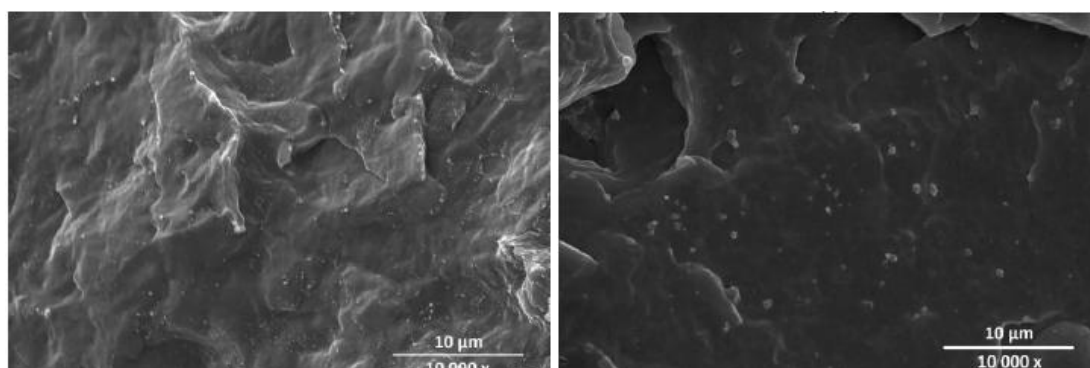
Škrob, celulóza, chitin a chitosan jsou látky, které mohou být používány jako potenciální nanoplňniva či nanovýtzuže některých polymerních nanokompozitních materiálů.

Tyto látky mohou být ve formě nanovláken, nanokrystalů, nanočástic či nanowhiskerů [7]. V tabulce 3 jsou uvedeny polymerní matrice, které mohou být vyztuženy těmito látkami [51].

Tabulka 3 - Zobrazení polymerních matric a vybraných přírodních výztuží [51].

Výztuž	Matrice
škrobové nanokrystaly	přírodní kaučuk
	Poly (ϵ -kaprolakton)
	polymléčná kyselina
	Poly(S-co-BuA)
chitinové nanokrystaly	akrylová pryskyřice
	chitosan
	Poly(S-co-BuA)
	přírodní kaučuk

Sharon Chi-Yan Li, Yu-Chen Sun, Hani Naguib a Qi Guan vytvořili kompozitní materiály s homopolymerní polypropylenovou maticí, kde jako plnivo použili chitinové nanowhiskery o délce 200-500 nm a průměru 10-20 nm (Obrázek 15). Vzorky obsahující 2, 5, a 10% chitinových nanowhiskerů byly vyrobeny lisováním a vstříkováním a byly u nich testovány tepelné, mechanické a bariérové vlastnosti. Z výsledků této studie [52] bylo zjištěno, že všechny tyto vzorky měly vyšší teplotu rozkladu než čistý polypropylen, který měl teplotu rozkladu 469°C. Dále vykazovaly vyšší krystalizační teplotu vzhledem k čistému polypropylen, což lze vysvětlit tak, že chitinová plniva mohou působit jako nukleační místa pro podporu krystalizace. Nejvyšší pevnost v tahu, která činila 40 MPa vykazoval kompozit s 5% plniva. Kompozit obsahující 2% plniva byl o 258% odolnější vůči vodní páře než čistý polypropylen. Chitinové nanowhiskery se ukázaly jako vhodní kandidáti pro výrobu kompozitů přizpůsobených pro různé aplikace [52].



Obrázek 15 - Kompozit polypropylen/chitosan (vlevo: 5%, vpravo 10% plniva) [52].

3.4. Superabsorbenty

Superabsorbenty jsou polymery, které jsou schopné absorbovat velké množství tekutiny. Jejich absorpční kapacita může být až stokrát větší než je jejich objem, což je zapříčiněno ionizací jejich hydrofilních skupin, které vytváří osmotický rozdíl mezi vnitřní sítí a vnějším roztokem [38]. Mezi přírodní superabsorbenty patří gelotvorné polysacharidy, proteiny nebo jejich směsi viz.(Tabulka 4) [39].

Tabulka 4 - Přehled přírodních materiálů pro superabsorpční polymery [39].

Materiály pro superabsorpční polymery
1) galaktomanany
2) glukomanany
3) karboxyalkylové polysacharidy
4) zesítené polysacharidy
5) amylopektinové sítě
6) polysacharidové nanokompozity
7) guanidinované polysacharidy
8) modifikované proteiny

Superabsorpční polymery (SAP) mohou být míchány s anorganickými aditivy jako jsou jíly, křemičitany, zeolity, ale také například s organickými přísadami jako jsou polysacharidy. SAP mohou v kompozitních materiálech zastávat funkci matrice či pojiva [39]. SAP jsou součástí dětských plen, absorpčních obvazů, dámských hygienických produktů, těsnících materiálů či například kosmetických produktů [39]. Dále mohou být využívány jako flokulanty, při čištění odpadních vod a odstraňování iontů těžkých kovů [43].

Polymer na bázi polysacharidů zvaný Lysorb® vykazuje dobré absorpční výsledky při výrobě hygienických vložek. Není však vhodný pro absorpci tekutin jako je moč, proto se při výrobě dětských a inkontinenčních plen používá pouze v kombinaci s tradičními SAP [40].

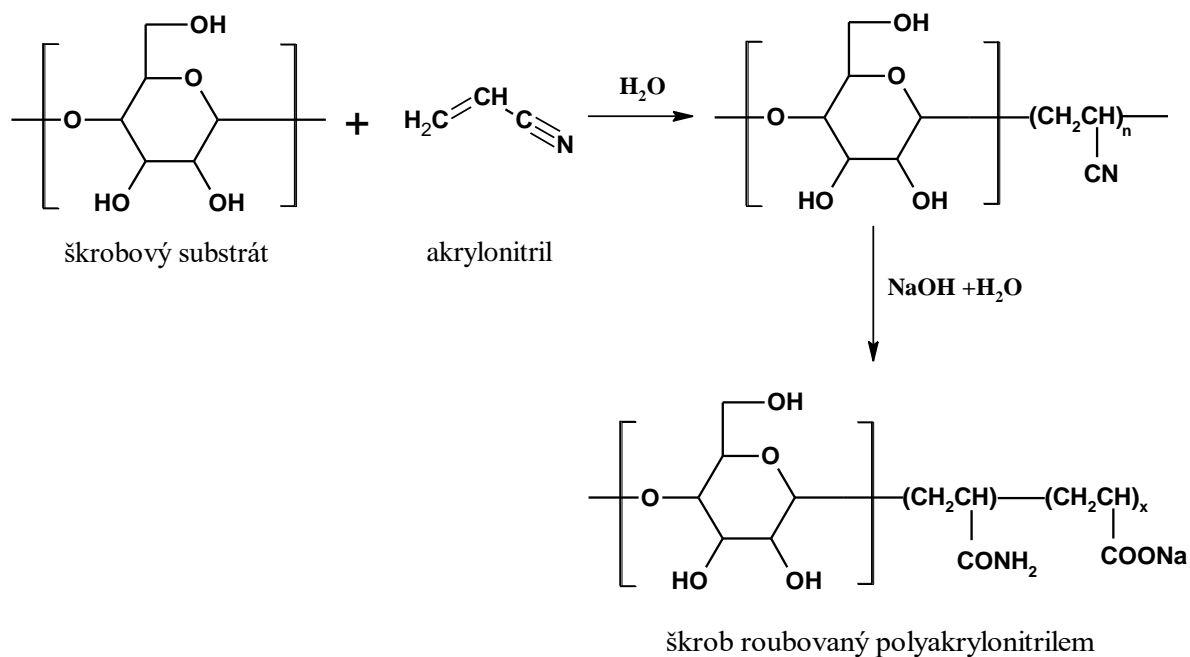
3.4.1. Roubované superabsorbující polysacharidy

Potenciální využití jako superabsorbenty mohou mít roubované kopolymerní polysacharidy [38]. Roubované kopolymery jsou tvořeny molekulami, které obsahují jeden nebo více druhů bloků které jsou k hlavnímu řetězci připojené jako boční řetězce, přičemž tyto boční řetězce se od hlavního řetězce odlišují konstitucí. Obsahují totiž jednotky odvozené alespoň od jednoho druhu monomeru, který je rozdílný od monomerů, z nichž jsou tvořeny

jednotky hlavního řetězce [44]. Přírodní polysacharidové kopolymery lze syntetizovat pomocí mnoha metod, které mohou být chemické nebo fyzikální. Na množství absorbované tekutiny má vliv jak metoda vazby řetězce polymeru v gelové síti, tak typ použitých monomerů nebo hustota páteřního polymeru [38].

V případě fyzikálně zesíťovaných hydrogelů se monomerní jednotky navzájem propojují pomocí vodíkových vazeb, komplexací polyelektrolytů, hydrofobní asociací, molekulárním spletením a sekundárními silami včetně sil iontových. Protože jsou síly mezi sítěmi slabé, může docházet k rozpadu či rozpouštění těchto hydrogelů ve vodě [38].

Chemicky zesíťené hydrogely se nazývají permanentní a mají silnou kovalentní vazbu mezi různými polymerními sítěmi. V přítomnosti iniciátorů dochází k roubování hydrofilních monomerů jako je kyselina akrylová, akrylonitril nebo akrylamid na polysacharidové kostry. Dochází k modifikaci vlastností polysacharidů, která vede ke vzniku nových polymerních materiálů s vlastnostmi hybridními. Superabsorpční schopnosti vykazuje například škrob roubovaný polyakrylonitrilem viz. (Obrázek 16) [38]. Škrob je vystaven katalyzátoru, kterým je $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, přičemž dojde ke vzniku volných radikálů ve škrobovém řetězci. Na tyto volné radikály se připojují řetězce polyakrylonitrilu pomocí kopolymerace s akrylonitrilovým monomerem. Vzniklý produkt je zmýdelněn v roztoku NaOH a poté vysušen ve vakuu. Po usušení je schopný absorbovat asi 300-400 násobek své hmotnosti [43].



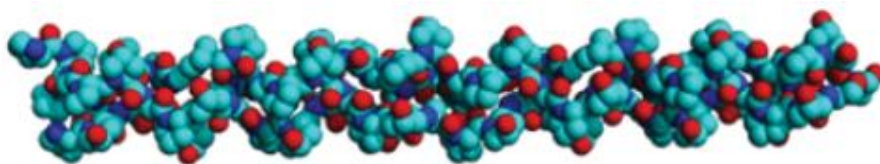
Obrázek 16 - Schéma přípravy škrobu roubovaného polyakrylonitrilem [43].

Další superabsorpční polymer vytvořili Aixia Lu, Yang Luo, Xuegang Luo a Jian Ye z konjaku glukomananu roubovaného pomocí akrylové kyseliny. Jako iniciátor použili persíran draselný, síťovacím činidlem byl N,N'-metylenbisakrylamid. Tento polymer vykazoval absorpci destilované vody 380,8 g/g a absorpce 0,9% NaCl činila 54,3 g/g [41].

4 Aplikace kolagenu v kompozitních materiálech

Kolagen

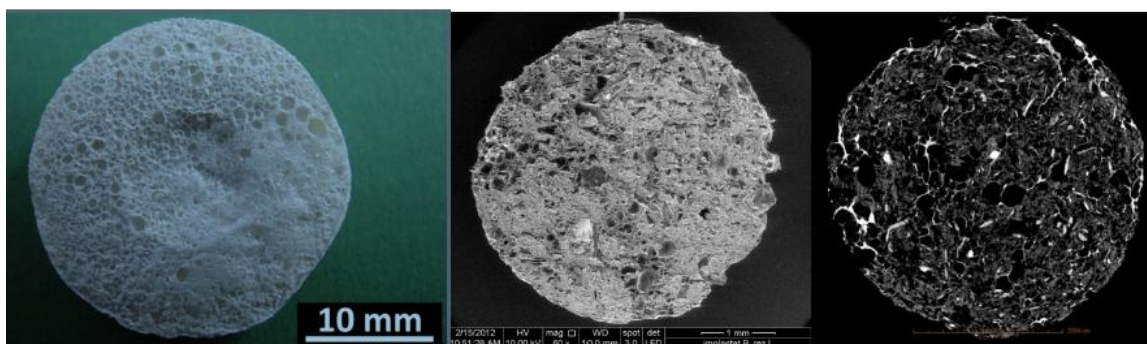
Kolagen je v těle součástí extracelulární matrix (mezibuněčné hmoty), ve které zajišťuje pevnost v tahu, reguluje buněčnou adhezi a přímý tkáňový vývoj. Je syntetizován fibroblasty a díky jeho pevnosti v tahu a elasticitě je součástí vláknitých tkání, jako jsou šlachy, vazy či kůže. Také je součástí kostí. V roce 2016 bylo identifikováno 29 typů kolagenů, z nichž 90% tvořil kolagen typu I. Více o kolagenu na straně 27 [45].



Obrázek 17 - Struktura kolagenu [45].

4.1. Biomedicínské aplikace

Nanokompozity na bázi kolagenů jsou používány v tkáňovém inženýrství a mohou mít podobu kolagenových hub, hydrogelů, hybridních scaffoldů nebo nanovláken [48].



Obrázek 18 - Nanokompozitní nosič tvořený kolagenovou maticí, polylaktidovými nanovláknky a bioapatitovými nanočásticemi. Zleva: makrosnímek, SEM snímek, mikro-CT snímek [46].

Kompozitní materiál v podobě porézní houby (Obrázek 19) vytvořila Alina Sionkowska a Justyna Kozłowska. Kolagen pro výrobu tohoto kompozitu izolovaly z krysích ocasních šlach, které nechaly rozpustit v 0,1 M kyselině octové při teplotě 4°C po dobu čtyř dnů. Vzniklý kolagenový roztok vysušily pomocí mrazu, čímž byl získán 100% čistý kolagen. Z tohoto izolovaného kolagenu připravily kolagenový roztok s koncentrací 0,5 hmot. % za pomoci 0,01 M kyseliny octové. Dále použily k výrobě kompozitu nanoprášek hydroxyapatitu o velikosti částic < 200 nm [50].

Tyto výchozí produkty hydroxyapatit/kolagen byly smíchány v hmotnostním poměru 80/20, 50/50 a vloženy v polystyrenových nádobách do mrazáku s teplotou -22°C. Zmražené směsi byly vysušovány mrazem při teplotě -20°C a tlaku 100 Pa po dobu dvou dnů [50].

Testováním bylo zjištěno, že 3D kompozitní materiály tvořené z kolagenu typu 1 a nano-hydroxyapatitu mohou být využity jako měkké scaffolds v tkáňovém inženýrství kostí. Dále bylo zjištěno, že termální a morfologické vlastnosti těchto kompozitů mohou být modifikovány na základě hmotnostního poměru hydroxyapatitu a kolagenu [50].



Obrázek 19 - Porézní houba tvořená z kolagenu a hydroxyapatitu [50].

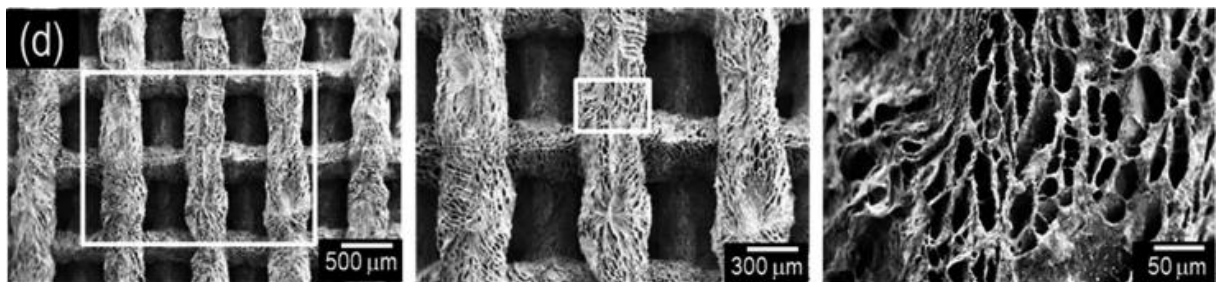
4.1.1. Kolagenové kompozitní scaffolds

Scaffolds neboli biodegradabilní porézní matrice jsou používány v tkáňovém inženýrství pro náhradu či regeneraci poškozené tkáně. Princip vzniku nové tkáně je dán osazováním scaffoldu buněčnými kulturami, které postupně proliferují jeho strukturou. Po vzniku nové tkáně dochází k biologické degradaci scaffoldu v organismu [47]. Scaffolds založené na kolagenu jsou charakterizovány dobrou biologickou kompatibilitou, biologickou

rozložitelností a nízkou imunogenicitou. Jejich aplikace jsou však omezeny jejich horšími mechanickými vlastnostmi [45].

Kompozitní scaffoldy, které jsou tvořené kombinací kolagenu a chitosanu jsou nejčastěji používané pro regeneraci kůže [45]. Další přírodní polymery se kterými může kolagen tvořit scaffoldy jsou chitosan, alginát nebo kyselina hyaluronová. Ze syntetických polymerů se používá poly(ϵ -kaprolakton) nebo například poly(L-laktid) [49].

HyeongJin Lee, YongBok Kim, SuHon Kim a GeunHyung Kim vytvořili kompozitní scaffold z kolagenu a alginátu viz. (Obrázek 20) [49].



Obrázek 20 - Kompozitní scaffold tvořený z kolagenu a alginátu [49].

5 Závěr

Bakalářská práce obsahuje souhrn nejčastějších aplikací makromolekulárních látek přírodního původu v polymerních a kompozitních materiálech.

Jakožto adheziva bývají tyto přírodní polymery využívány nejčastěji v papírenském průmyslu a při výrobě obalů potravin. Kasein-PPAm hydrogel (viz. str. 28-29) je příkladem toho, že adhezivní hydrogely na bázi proteinů mohou mít do budoucna veliký potenciál při použití nejen s polymerními materiály.

Další vlastností biopolymerů je jejich schopnost tvořit filmy a povlaky. Kompozitní filmy tvořené kombinací polysacharidů, proteinů a lipidů se používají jako ochranné povlaky potravin před jejich kontaminací či zkažením. Chitosanové povlaky mohou mít do budoucna veliký potenciál jakožto ochrana polymerních biomateriálů před různými typy mikroorganismů. Částice polyethylentereftalátu pokryté chitosanovým povlakem zase můžou být využity při adsorpci nabitých organických sloučenin z vody (viz. str. 34-35).

Biopolymery také slouží jako plniva nebo výztuže kompozitních materiálů. Jejich výhodou je, že se můžou vyskytovat v mnoha formách. Jsou schopné tvořit vlákna různých velikostí, krystaly, částice nebo whiskery (viz. str. 36-40).

Polysacharidy a proteiny se také používají při výrobě superabsorpčních polymerů, které jsou součástí dětských plen či dámských vložek. Perspektivní jsou polysacharidy roubované pomocí akrylové kyseliny, akrylonitrilu nebo akrylamidu, které také vykazují superabsorpční schopnosti (viz. str. 41-43).

Dále je práce zaměřená na aplikace kolagenu v kompozitních materiálech (viz. str. 43-45). Kolagen je látka přirozeně se vyskytující v lidském těle, ve kterém je součástí kostí, kůže a šlach. To je jeden z důvodů, proč je kolagen populární v tkáňovém inženýrství. Vědci se neustále snaží vytvářet kompozitní materiály na bázi kolagenu, které napodobují přirozené živočišné tkáně. Tyto materiály by měly do budoucna sloužit k náhradám či regeneraci těchto tkání.

Kombinování přírodních makromolekulárních látek s polymerními a kompozitními materiály je stálým zájmem nejednoho vědce a do budoucna může dát za vznik zcela novým materiálům.

6 Použitá literatura

1. ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: Úvod do chemie a technologie polymerů*. Druhé. Pardubice: Fakulta chemicko-technologická v Pardubicích, **2009**, s. 11-136. ISBN 978-80-7395-166-5.
2. RYBNIKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, **2000**, s. 15-77. ISBN 80-214-1556-8.
3. KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery-úvod do problematiky*. Technická univerzita v Liberci, **2009**. ISBN 978-80-7372-468-9.
4. DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery-výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, **2011**. ISBN 978-80-7080-788-0.
5. JARUŠEK, J., KALENDA, P., ŠŇUPÁREK, J. *Chemie filmotvorných látek díl I*. Fakulta chemicko-technologická, univerzita Pardubice, **1998**. ISBN 80-7194-169-7.
6. VELÍŠEK, Jan. *Chemie potravin I*. Tábor, **1999**. ISBN 80-902391-3-7.
7. NESIC, R. Alexandra, SESLIJA, I. Sanja. The influence of nanofillers on physical-chemical properties of polysaccharide-based film intended for food packaging. *Food Packaging-Nanotechnology in the Agri-Food Industry*. **2017**, 7(19), s. 665-671. ISBN 978-0-12-804302-8.
8. JENNINGS, J. Amber, BUMGARDNER, D. Joel. *Chitosan Based Biomaterials-Vol.1-Fundamentals*. **2017**, s. 81-88, s. 283. ISBN 978-0-08-100230- 8.
9. PENICHE, C., ARGUELLES-MONAL, W., GOYCOOLEA, F. M. Chitin and Chitosan: Major sources, properties and applications. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. **2008**, s. 517-521. ISBN 978-0-08-045316-3.
10. MOKREJŠ, Pavel, LANGMAIER, Ferdinand. *Aplikace přírodních polymerů*. První. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, **2008**, s. 7-85. ISBN 978-80-7318-674-6.
11. RAZAVI, M. Bio-based nanostructured materials. *Nanobiomaterials-Nanostructured Materials for Biomedical Applications*. **2018**, s. 24. ISBN 978-0-08-100716-7.
12. CHUAN-FU, Liu, RUN-CANG, Sun. Cellulose. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels-Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose*. **2010**. ISBN 978-0-444-53234-3.
13. PASSAS, R. Natural fibres for paper and packaging. *Handbook of natural fibres, Volume 2 - Processing and Applications*. **2012**, s. 380-387. ISBN 978-1-84569-698-6.

14. MANIVASAKAM, N. Pulp, paper and board industry. *Industrial Effluents-Origin, Characteristics, Effects, Analysis and Treatment*. **2016**, 2(3), s. 38-44. ISBN 978-08206-0414-5.
15. MANIVASAKAM, Natarajan. Pulp and paper industry. *Industrial water quality requirements*. **2011**, s. 156-157. ISBN 978-0-8206-0004-8.
16. KOČMAN, H. Jiří. Buničina. *Médium papír*. Vysoké učení technické v Brně, **2004**, s. 15. ISBN 80-214-2626-8.
17. FIEDLEROVÁ, Eva, BUŠTA, Jaroslav. *Kartografický papír* [online]. Praha, **2009**. [cit.17.2.2018]. Semestrální práce ČVUT. Dostupné online z: http://geo3.fsv.cvut.cz/vyuka/kapr/SP/2008_2009/busta_fiedlerova/vyroba.html.
18. GILBERT, Marianne. Cellulose Plastics. *Brydson's plastics materials (8th edition)*. **2017**, (22), s. 617. ISBN978-0-323-35824-8.
19. HENRIKSSON, Gunnar, LI, Jiebing, ZHANG, Liming, LINDSTROM, E. Mikael. Lignin Utilization. *Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals*. **2010**, (9), s. 222-231. ISBN 978-1-84973-035-8.
20. ŠTĚPEK, Jiří, DUCHÁČEK, Vratislav. Výroba základních druhů plastů, jejich vlastnosti a použití v obalové technice. *Polymery v obalové technice*. **1981**, s. 217-222.
21. JIANG, Long, ZHANG, Jinwen. Biodegradable and Biobased polymers. *Applied Plastics Engineering Handbook- Processing, Materials and Applications (2nd Edition)*. **2017**, (7), s. 128. ISBN 978-0-323-39040-8.
22. SAKDAPIPANICH, T. Jitladda, ROJRUTHAI, Porntip. Natural Rubber: Biosynthesis, Structure, Properties and Application. *Natural Rubber Materials (Volume 1)- Blends and IPNs*. **2014**, s. 33. ISBN 978-1-84973-610-7.
23. DICK, S. John, RADER, P. Charles. General-Purpose Elastomers. *Raw Materials Supply Chain for Rubber Products-Overview of the Global Use of Raw Materials, Polymers, Compounding Ingredients, and Chemical Intermediates*. **2014**, (3), s. 42. ISBN 978-1-56990-537-1.
24. SELKE, E. M. Susan, CULTER, D. John. Adhesion, Adhesives, and Heat Sealing. *Plastics Packaging-Properties, Processing, Applications, and Regulations (3rd Edition)*. **2016**, (6), s. 186. ISBN 978-1-56900-443-5.

25. VAŇURA, Tomáš. *Stavební hmoty*. Univerzita Pardubice. První. Pardubice, **2003**. ISBN 80-7194-612-5.
26. EBNESAJJAD, Sina. Part III: Adhesive characterictis. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation-Technology Applications and Manufacturing*. **2011**, s. 158-161. ISBN 978-1-4377-4461-3.
27. EBNESAJJAD, Sina. LANDROCK, Arthur. *Adhesives Technology Handbook (3rd Edition)*. **2015**, ISBN 978-0-323-35595-7.
28. OLŠOVSKÝ, Miloš. *Kaučuky-výroba, vlastnosti, použitie*. Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíně, Púchov, **2012**, s. 52-54. ISBN 978-80-8075-545-4.
29. PARK, Hyun, Jin, BYUN, Young, Jae, KIM, Young, Teck, WHITESIDE, W. Scott, BAE, Ho, Jae. Processes and Applications for Edible Coating and Film Materials from Agropolymers. *Innovations in Food Packaging (2nd Edition)*. **2014**, (1), s. 258-270. ISBN 978-0-12-394601-0.
30. XU, Jianyu, FAN, Ziwen, DUAN, Lijie, GAO, Guanghui. A tough, stretchable, and extensively sticky hydrogel driven by milk protein. *Polymer chemistry*. **2018**, (9), s. 2617-2623. ISSN 1759-9954.
31. BIRON, Michel. Eco Design. *Material Selection for Thermoplastic Parts-Practical and Advanced Information for Plastics Engineers*. **2016**, s. 619-628. ISBN 978-0-7020-6284-1.
32. GALLOS, Antoine, PAES, Gabriel, ALLAIS, Florent, BEAUGRAND, Johnny. Lignocellulosic fibers: a critical review of the extrusion process for enhancement of the properties of natural fiber composites. *RSC Advances*. **2017**, 7(5), s. 34638-34654. ISSN 2046-2069.
33. SABA, Naheed, JAWAID, Mohammad. Epoxy resin based hybrid polymer composites. *Hybrid Polymer Composite Materials- Properties and Charecterization*. **2017**, (3), s. 65-70. ISBN 978-0-08-100787-7.
34. KUPEC, Jan, CHARVÁTOVÁ, Kateřina, KŘESÁLKOVÁ, Martina. Biopolymery jako plniva v plastech. *Chemické listy 97*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. **2003**, s. 155-159, [cit. 5. 3. 2018].
Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2003_03_04.pdf
35. ASHTER, Syed, Ali. *Introduction to Bioplastics Engineering*. **2016**. ISBN 978-0-323-39396-6.

36. NOVAMONT S.p.A. Mater-Bi. materbi.com [online]. Novara-Italy. ©2015, [cit. 4. 4. 2018]. Dostupné z: <http://materbi.com/en/>
37. BĚHÁLEK, Luboš. Složení polymerů-přísady. *Polymery*. **2016**. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/05.html>
38. ALY, A. Amal, EL-BISI, K. Manal. Grafting of Polysaccharides: Recent Advances. *Biopolymer Grafting-Synthesis and Properties*. **2018**, s. 512-514. ISBN 978-0-12-810461-3.
39. FINK, Johannes, Karl. Other Uses. *Additives for High Performance Applications-Chemistry and Applications*. **2017**, s. 229. ISBN 978-1-119-36361-3.
40. BENEDETTI, M. Biodegradable hygiene products. *Textiles for Hygiene and Infection Control*. **2011**, (5), s. 78-79. ISBN 978-1-84569-636-8.
41. LU, Aixia, LUO, Yang, LUO, Xuegang, YE, Jian. Synthesis and Characterization of a Novel Superabsorbent Polymer Based on Conjac glucomannan. *Manufacturing Processes and Systems*. **2011**, (313), s. 1567. ISBN 978-0-87849-201-5.
42. SHAGHALEH, Hiba, XU, Xu, WANG, Shifa. Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers and cellulose derivatives. *RSC Advances*. **2018**, Vol. 8, s. 825-842. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA11157F>
43. HÖFER, Rainer. Sugar- and Starch-based Biorefineries. *Industrial Biorefineries and White Biotechnology*. **2015**, (4A), s. 213. ISBN 978-0-444-63453-5.
44. BENEŠ, M., ČEFELÍN, P., KAHOVEC, J., KÁLAL, J., KRATOCHVÍL, P., KUČERA, M., MEISSNER, B., POUCHLÝ, J., ZACHOVAL, J. Nomenklatura kopolymerů založená na názvech monomerů. *Chemické listy 84*. **1990**, s. 843-861. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/download/chl84-843/chl84-843.htm>
45. PURCEL, Gabriela, MELI, Daniela, ANDRONESCU, Ecaterina, GRUMEZESCU, M. Alexandru. Collagen-based nanobiomaterials: challenges in soft tissue engineering. *Nanobiomaterials in Soft Tissue Engineering- Applications of Nanobiomaterials*. **2016**, (7), s. 175-193. ISBN 978-0-323-42865-1.
46. SUCHÝ, Tomáš a kolektiv. Kompozity na bázi kolagenových/želatinových nanovláken aneb Nehodící se škrtněte. Oddělení kompozitních a uhlíkových materiálů, Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v. v. i. **2013**. [cit. 15. 5. 2018]. Dostupné z: <http://abicko.avcr.cz/2013/12/09/>

47. GREGOR, Aleš. Experimentální metody 3D tisku biologických scaffoldů pro tkáňové inženýrství. [cit. 3. 6. 2018]. Dostupné z: <http://stc.fs.cvut.cz/pdf11/1100005-1.pdf>
48. CHERIAN, B. M., DE OLYVEIRA, M. G., COSTA, L. M. M., LEAO, A. L., DE SOUZA, S. F. Protein-based Polymer *Nanocomposites for Regenerative medicine. Natural Polymers-Vol.2-Nanocomposites*. **2012**, (9), s. 267. ISBN 978-1-84973-403-5.
49. LEE, HyeongJin, KIM, YongBok, KIM, SuHon, KIM, GeunHyung. Mineralized biomimetic collagen/alginate/silica composite scaffold fabricated by a low-temperature bio-plotting process for hard tissue regeneration: fabrication, characterisation and in vitro cellular activities. *Journal of Material Chemistry B*. **2014**, (2), s. 5785-5798. Dostupné z: DOI: 10.1039/C4TB00931B.
50. KOZLOWSKA, Justyna, SIONKOWSKA, Alina. Characterization of collagen/hydroxyapatite composite sponges as a potential bone substitute. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2010**, 47(4), s. 483-487. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.07.002>
51. DUFRESNE, Alain. Other polysaccharide nanocrystals. *Nanocellulose –From Nature to High Performance Tailored Materials*. **2012**, s. 426-441. ISBN 978-3-11-025456-3.
52. LI CHI-YAN, Sharon, SUN, Yu-Chen, NAGUIB, Hani, QI, Guan. Properties of melt blended chitin nanowhisiker-polypropylene composites. ANTEC® 2016 - Proceedings of the Technical Conference & Exhibition. **2016**, s. 1865-1869. ISBN 978-0-692-71961-9.
53. BUGNICOURT, E., SCHMID, M., MC. NERNEY, O., WILDNER, J., SMYKALA, L., LAZZERI, A., CINELLI, P. Processing and Validation of Whey-Protein-Coated Films and Laminates at Semi-Industrial Scale as Novel Recyclable Food Packaging Materials with Excellent Barrier Properties. *Advances in Materials Science and Engineering*. **2013**. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/496207>
54. ZHANG, Y., DING, L., GU, J., TAN, H., ZHU, L. Preparation and properties of starch-based wood adhesive with high bonding strength and water resistance. *Carbohydrate Polymers*. **2015**, s. 32-37.
55. BALAJI, A., JAGANATHAN, S. K., VELLAYAPPAN, M. V., JOHN A. A., SUBRAMANIAN, A. P., SELVAKUMAR, M., MOHANDAS, H., SUPRIYANTO, E. Prospects of common biomolecules as coating substances for polymeric biomaterials. *RSC Advances*. **2015**, (5), s. 69663-69676. DOI: 10.1039/C5RA12693B.