

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Přírodní polymery
Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Ondřej Majtyka**
Osobní číslo: **C20310**
Studijní program: **B0531A130017 Polymerní materiály a kompozity**
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**
Téma práce: **Přírodní polymery**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma přírodní polymery a popište jejich problematiku. Na úvod charakterizujte tuto skupinu polymerů, jednotlivé typy a popište historii těchto polymerů.
2. V další části se zaměřte na podrobný popis jednotlivých typů přírodních polymerů, jejich vlastnosti a popište jejich výhody či nevýhody.
3. Dále se zabývejte získáváním či výrobou přírodních polymerů a popište jejich použití v moderních technologiích zpracování polymerů.
4. V poslední části literární rešerše se zaměřte na příklady různých použití přírodních polymerů pro různé aplikace používané v současné době.

Rozsah pracovní zprávy:

Rozsah grafických prací:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Luboš Prokůpek, Dr.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **7. prosince 2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **2. července 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

doc. Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlašuji:

Práci s názvem *Přírodní polymery* jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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 této práce 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Ondřej Majtyka

PODĚKOVÁNÍ

V první řadě bych chtěl poděkovat mým nejbližším. Rodině, která mi byla vždy silnou oporou a vždy pomohli v případě nouze. Bez rodiny to prostě nejde. Další dík patří letos již třem čtyřnohým parťákům, kteří rozjasňovali i ty nejtemnější dny. Velký dík taktéž patří mé drahé polovičce, bez které bych nedokázal zdaleka tolik, co jsem dokázal po jejím boku. Opravdu veliké díky patří vedoucímu této bakalářské práce, panu Ing. Lubošovi Prokúpkovi, Dr., za projevení pevných nervů s mou osobou a mou prokrastinací, a to až do posledních dní před odevzdáním. Pak bych také rád poděkoval Matce přírodě za ječmen, konkrétně pak za ječmenný slad, z něhož se vyrábí zlatavé moky pivo a whisky, jejichž přítomnost mi byla múzou při rešerši a sepisování.

ANOTACE

Tato práce se zabývá přírodními polymery. Zaměřuje se na jejich obecnou charakterizaci, jejich problematiku, jejich následný podrobný popis včetně výhod a nevýhod. V další části se pak práce zabývá získáváním či výrobou těchto polymerů, zaobírá se jejich využitím v moderních technologiích zpracování polymerů a následně použitím těchto polymerů v současné době.

KLÍČOVÁ SLOVA

přírodní polymer, přírodní kaučuk, gutaperča, celulóza, škrob, kolagen, keratin, fibroin, sericin, spidroin, kasein, přírodní pryskyřice, lignin, šelak

TITLE

Natural polymers

ANNOTATION

This work is about natural polymers. The work targets on their characterization, their problematic, their detailed description including pros and cons. In the following part the work targets on extracting and production of these polymers, their use in modern way of polymer processing and their use nowadays.

KEYWORDS

natural polymer, natural rubber, gutta-percha, cellulose, starch, collagen, keratin, fibroin, sericin, spidroin, casein, natural resin, lignin, shellac

OBSAH

Obsah

PODĚKOVÁNÍ	5
ANOTACE	6
KLÍČOVÁ SLOVA	6
TITLE	6
ANNOTATION	6
KEYWORDS	6
OBSAH	7
SEZNAM ILUSTRACÍ	9
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	11
ÚVOD	12
1. Problematika přírodních polymerů, jejich charakterizace, obecné typy a historie	13
1.1 Problematika a charakterizace přírodních polymerů	13
1.2 Typy přírodních polymerů	13
1.2.1 Přírodní kaučuk, gutaperča	13
1.2.2 Polysacharidy	15
1.2.3 Bílkoviny	16
1.2.4 Přírodní pryskyřice	17
1.2.5 Lignin	18
1.2.6 Šelak	20
2. Popis přírodních polymerů, jejich vlastnosti, výhody a nevýhody	21
2.1 Cis-1,4-polyisopren	21
2.2 Trans-1,4-polyisopren	23
2.3 Celulóza	24
2.4 Škrob	25
2.5 Kolagen	26
2.6 Keratin	27
2.7 Fibroin, sericin a spidroin	28
2.8 Kasein	30
2.9 Přírodní pryskyřice	30
2.10 Lignin	31
2.11 Šelak	33

3. Získávání či výroba uvedených přírodních polymerů a jejich využití v moderních technologiích zpracování polymerů.....	34
3.1 Přírodní kaučuk a gutaperča	34
3.2 Celulóza	36
3.3 Škrob.....	37
3.4 Kolagen.....	38
3.5 Keratin	39
3.6 Fibroin, sericin a spidroin	39
3.7 Kasein	40
3.8 Přírodní pryskyřice	41
3.9 Lignin.....	42
3.10 Šelak.....	42
4. Použití přírodních polymerů a jejich aplikace v současné době.....	43
4.1 Přírodní kaučuk.....	43
4.2 Gutaperča	43
4.3 Celulóza	43
4.4 Škrob.....	44
4.5 Kolagen.....	44
4.6 Keratin	44
4.7 Fibroin, sericin, spidroin.....	44
4.8 Kasein	44
4.9 Přírodní pryskyřice	45
4.10 Lignin.....	45
4.11 Šelak.....	45
5. Závěr	46
Zdroje.....	47

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1	Havea Brasiliensis se zářezy pro získávání latexu	14
Obrázek 2	Vzorce dvou polyterpenů	14
Obrázek 3	Vzorec celulózy	15
Obrázek 4	Obecný vzorec amylozy	16
Obrázek 5	Obecný vzorec amylopektinu	16
Obrázek 6	Model krystalické struktury kolagenu, která následně tvoří dlouhá vlákna	16
Obrázek 7	Model molekulární struktury kaseinu	17
Obrázek 8	Pryskyřice (smůla), vytékající z rány na stromu	18
Obrázek 9	Kopál s nálezy pravěkého hmyzu	18
Obrázek 10	Jantar ve šperku s fosiliemi	18
Obrázek 11	Vzorce prekurzorů ligninu	19
Obrázek 12	Příklad možné struktury ligninu	19
Obrázek 13	Takzvané clustery (shluky) šelaku na větvích stromů	20
Obrázek 14	Isopren	21
Obrázek 15	Cis-1,4-polyisopren	21
Obrázek 16	Kaučovník brazilský se zářezy a miskami pro sběr kaučuku	22
Obrázek 17	Disulfidické propojení řetězců cis-1,4-polyisoprenu po vulkanizaci	23
Obrázek 18	Trans-1,4-polyisopren	23
Obrázek 19	Palaquium gutta	24
Obrázek 20	Molekulová struktura celulózy, kde červené molekuly značí atomy kyslíku	25
Obrázek 21	Vzorce glukánů amylozy a amylopektinu, které tvoří škrob	26
Obrázek 22	Struktura škrobových zrn se znázorněním řetězců amylozy a amylopektinu	26
Obrázek 23	Trojšroubovice kolagenu, tvořená řetězci aminokyselin	27
Obrázek 24	Schéma sdružení kolagenu	27
Obrázek 25	Struktura keratinu	28
Obrázek 26	Disulfidické vazby mezi helixy	28
Obrázek 27	Primární možná struktura fibroinu	29
Obrázek 28	Možná struktura sericinu složená ze serinu	29
Obrázek 29	Možná struktura spidroinu	29
Obrázek 30	Ukázka micelárního nukleusu	30
Obrázek 31	Vzorce dvou pinenů	31
Obrázek 32	Kyselina abietová	31
Obrázek 33	Pryskyřice z jedle	31
Obrázek 34	Možná struktura ligninu	32
Obrázek 35	Prekurzory ligninu	32
Obrázek 36	Možná struktura šelaku	33
Obrázek 37	Šelakové vločky různých barev	33
Obrázek 38	Naříznutý strom se žlábkem pro svod latexu	34
Obrázek 39	Koagulační nádrže a sběr koagulátu	35
Obrázek 40	Chlorkaučuk	36
Obrázek 41	Cyklizovaný kaučuk	36
Obrázek 42	Xanthogenát celulózy	37
Obrázek 43	Škrobové lepidlo	38
Obrázek 44	Výplně balíčků ze škrobu	38
Obrázek 45	Příbor ze škrobového termoplastu	38

Obrázek 46 Uzenina a kolagenový extrudovaný obal	39
Obrázek 47 Larva bource na listu morušovníku, tvořící kokon	40
Obrázek 48 Pavouk, který snová vlákno	40
Obrázek 49 Galalitové knoflíky.....	41
Obrázek 50 Schéma zesítní kaseinu pomocí formaldehydu	41
Obrázek 51 Zubařská tyčinka z gutaperči.....	43

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

NR – přírodní kaučuk (od anglického *natural rubber*)

ÚVOD

Přírodní polymery byly objeveny tisíce let před naším letopočtem. Lidé se už tehdy naučili vše potřebné o těchto látkách a hojně je využívali. Ať už jako adhesiva pro lepení nástrojů a zbraní, jako šperky pro starověké ženy, či jako oblečení. Až díky průmyslové revoluci a rozvoji věd v oblasti chemie byly zkoumány tyto bohaté látky důkladněji. Byla zjištěna jejich přesná struktura, jejich reaktivita, jejich deriváty. Všechny tyto objevy napomohly dalšímu využití, ještě širšímu než ve starověku. Přírodní polymery jsou vlastně všude kolem nás. V rostlinách, přímo v nás, ve stromech, ve fauně všude po světě. Přírodní polymery byly součástí válek, ve druhé světové válce byl přírodní kaučuk vzácná a vyhledávaná surovina. Vedly se dokonce boje o jeho syntetickou náhražku kvůli příliš vysoké poptávce. Díky tomu vznikl Neopren.

Přírodní polymery jsou využívány velice hojně i v moderní době, jako návrat k přírodě, k ekologii. Přírodní polymery mají stále větší uplatnění v medicíně, kde ještě zdaleka nebyly objeveny všechny výhody a možnosti aplikací a využití. Dokonce se o přírodních polymerech uvažuje i jako o zdroji obnovitelných paliv.

1. Problematika přírodních polymerů, jejich charakterizace, obecné typy a historie

1.1 Problematika a charakterizace přírodních polymerů

Přírodní polymery jsou rozsáhlou skupinou makromolekulárních látek. Přírodní se nazývají proto, že se hojně vyskytují v přírodě, a to jak ve zvířecí říši, tak i v rostlinné. Problematické je však jejich získávání. Jejich extrakce ze zdroje je totiž nákladná a poměrně komplikovaná, ať už se jedná o živočišné, či rostlinné polymery. Dalším problémem je jejich celková komplexnost (komplexní strukturně), ta tedy vcelku ztěžuje jejich zpracování a ukládá velký zářah na práci s nimi. Dalším problémem je pak také vysoká variabilita přírodních materiálů, které pocházejí ze zvířat. Abych pouze nepolemizoval o negativěch, uvedu i pár pozitiv. Přírodní polymery jsou mnohem méně toxické než polymery syntetické, jsou tedy v posledních letech v rámci ekologického života stále více vyzdvihovány, dalším kladem je související biokompatibilita, což vede k častějšímu použití v medicíně, dále je to pak snadná rozložitelnost přírodních polymerů a také jejich dostupnost a obnovitelnost. [1]

Jako hlavní výhodu bych uvedl nezávadnost jak pro životní prostředí, tak pro člověka. Přírodní polymer je látka, která se vyskytuje přirozeně, je přirozená, tudíž neškodí, kdežto syntetické polymery jsou čisté chemikálie, jsou umělé, chemické, mají tedy předpoklady škodlivin. Jako hlavní nevýhodu bych pak uvedl právě obtížnou extrakci a zpracovatelnost. Přírodní polymery je nutno prvně ze zdroje extrahovat (už to je složité), poté je nutné produkt extrakce rafinovat, zušlechtit a až poté je možno polymer použít a zpracovat. Syntetické polymery oproti tomu stačí syntetizovat z výchozích materiálů.

Problematika jednotlivých polymerů je dále rozvedena v kapitolách zaměřujících se na konkrétní přírodní polymery a jejich charakterizaci.

1.2 Typy přírodních polymerů

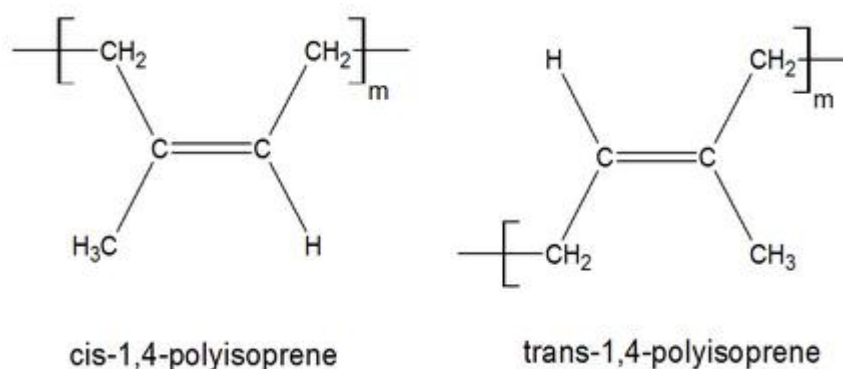
Přírodních polymerů je značné množství. V této práci se budu věnovat základním třídám těchto polymerů a uvedu nejznámější a nejpoužívanější zástupce.

1.2.1 Přírodní kaučuk, gutaperča

Přírodní kaučuk (dále NR – natural rubber) obsahují někteří zástupci rostlinné říše, jedná se tedy o ryze rostlinný polymer. Vyskytuje se ve formě mlékovité šťávy, mlíčí, latexu. Nejvýznamnějším zdrojem latexu je pak strom *Hevea brasiliensis* (Obr. 1), ze kterého je získáván právě latex. Přírodní kaučuk je taky obsažen ve Smetánce lékařské, avšak v malém a nevýznamném množství. Latex je ve stromu uložen ve spodní kůře ve speciálních buňkách. Získáván je po proříznutí kůry a narušením buněk, odkud je pak vnitřním tlakem vypuzován vně stromu a zachytáván. Jak je již uvedeno v obecných nevýhodách přírodních polymerů, i latex má nevýhodu strukturní nestálosti. Získávaný latex může mít různé složení a různou koncentraci, kde tyto dvě položky závisí na řadě faktorů (počasí, druh stromu, stáří stromu, roční období a jiné). Složení takového surového latexu je pak asi 35% kaučukovitého polymeru, 60% vody a stopové množství jiných látek (bílkoviny, pryskyřice, sacharidy). NR se vyskytují ve dvou nejčastějších podobách. Je to cis-1,4-polyisopren – přírodní kaučuk, pak je to trans-1,4-polyisopren – gutaperča (Obr. 2). Gutaperča je však díky své izomerii mnohem méně elastická. Obě tyto látky jsou polyterpeny. [2][3][4]



Obrázek 1 *Hevea Brasiliensis* se zářezy pro získávání latexu



Obrázek 2 Vzorce dvou polyterpenů, vlevo cis forma polyisoprenu - kaučuk, vpravo trans forma polyisoprenu – gutaperča

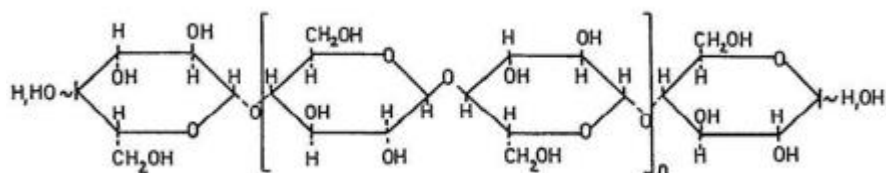
Latex byl pravděpodobně prvně použit Mayskou a Aztéckou kulturou, kde používali latex k tvorbě míčů pro jejich sporty, vyráběli z latexu různé nádoby, a dokonce pomocí latexu impregnovali své oblečení (pro voděodolnost). Přírodní kaučuk byl pak objeven Evropanem Ch. M. de La Condamine, který v roce 1736 představil vzorky ve francouzské akademii věd. Kaučuk byl tehdy používán na gumování tužky z papíru, odkud kaučuk získal svůj anglický název *rubber* (slovní spojení *to rub off* – něco smazat, *rubber* – mazač). V 19. století propašovali Britové do Británie přes 70000 semenek stromu *Hevea*, vyklíčilo však pouze 2400 stromů. Později byl strom rozšířen do celého světa, převážně do Asie. Ve dvacátém století pak byl kaučuk využíván před druhou světovou válkou na hadice, těsnění dveří a oken, na pásy, rohože, podlahoviny a také jako antivibrační podložky v automobilovém průmyslu (silent bloky). Kaučuk se také ale používal, avšak v menší míře, jako pneumatiky kol automobilů (plné, neplněné vzduchem), na výrobu rukavic, zábavní balónek, jako lepidlo, gumičky či gumy na gumování tužky. Zároveň byl kaučuk využíván v textilním průmyslu, a to i v druhé světové válce. Pro nedostatek dodávek přírodního kaučuku během druhé světové války byl vyvinut nátlak na vědce Spojených států amerických, aby vymysleli syntetickou náhradu kaučuku. Vynalezen byl dnes již proslulý syntetický Neopren a také Spandex (Lycra, Elastan), které byly také pevnější a vydržely víc námahy. [5][6][7]

Gutaperča pak byla západním světem objevena v roce 1843. Malajské kmeny používali gutaperču jako rukojeti a madla. Západním světem byla pak využívána taktéž na rukojeti (i zbraní), madla, na výrobu nábytku, na výrobu vycházkových holí, gutaperča také byla u revoluce golfu, kde se jádro golfového míčku vyrobilo právě z trans variace polyisoprenu. Nejvýznamnějším využitím gutaperči však byl izolant telegrafních kabelů, převážně pak těch podvodních (například první transatlantický kabel). [8]

1.2.2 Polysacharidy

Jsou to přírodní polymery, jež jsou složené z mnoha molekul jednoduchých cukrů, takzvaných monosacharidů. Nejvýznamnějšími složenými cukry jsou pak celulóza a škrob, které jsou odvozené od glukózy.

Celulóza (Obr. 3) je již od počátků polymerní chemie vyhledávanou modlou, je to totiž snadno přístupná makromolekulární látka obsažená například ve dřevu (v suchém stavu je obsah celulózy až 50%) a v bavlně (v suchém stavu obsah až 90%). Celulóza je vlastně polysacharid rostlinných buněčných stěn. Mimo bavlnu bych také zmínil lněná vlákna, která mají obsáhlé využití. [2][3][9]



Obrázek 3 Vzorec celulózy

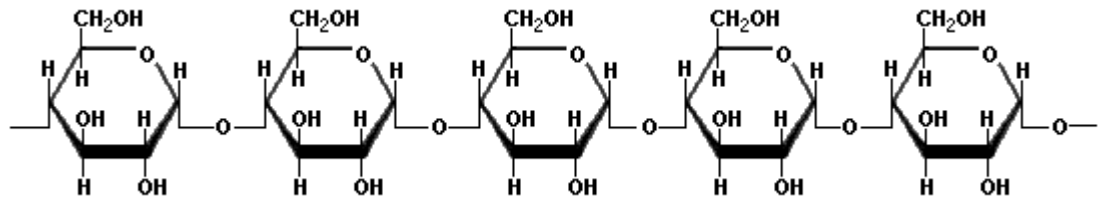
Nevýhodou celulózy však je, že se nejedná o termoplast, je tedy netavitelná a nerozpustná. Proto je zapotřebí chemické úpravy celulózy před vlastním zpracováním. Nejznámější derivát celulózy je asi nitrocelulóza, pak uvedu například xanthogenát celulózy, který se používá pro výrobu viskózy (ze které se vyrábí viskózové hedvábí a celofán). [2][3]

Celulóza byla objevena roku 1838 francouzským chemikem Anselme Payen, který ji izoloval z rostlin a určil její strukturu. Celulóza byla použita pro syntézu prvního úspěšného termoplastu, celuloиду, a to v roce 1870. Celulóza byla také po regeneraci použita pro výrobu viskózy (poprvé v devadesátých letech devatenáctého století), která pak v roce 1912 posloužila pro syntézu známého celofánu. [10][11]

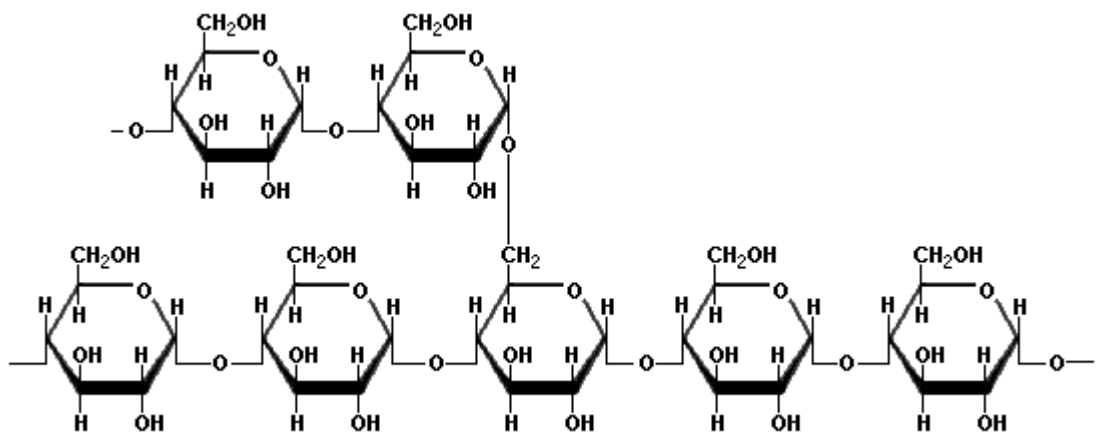
Škrob je pak důležitá zásobní látka rostlin, která se hromadí například v obilí, bramborách, kukuřici, a to v podobě škrobových zrn. Škrob sám o sobě je směsí polysacharidů, zvaných glukany. Škrob se skládá z lineární amylozy (Obr. 4), která je rozpustná za horka, z většiny pak (80%) se škrob skládá z amylopektinu (Obr. 5), který je ve vodě nerozpustný. Právě kvůli převaze amylopektinu je škrob nerozpustný ve studené vodě a v horké botná. Po delším zahřívání ve vodě za 70°C začne škrob tvořit koloidní roztok – škrobový maz. Ten se používá ke škrobení tkanin při praní. Po ochlazení vytváří škrobový maz gel pro přípravu pudinků. Škrob má pak široké použití, ať už v potravinářství, ve farmacii, v papírnickém a textilním průmyslu, ale také pro výrobu lepidel. Vše bude popsáno v následujících kapitolách. [2]

Škrob našli lidé pravděpodobně již před 100000 let, při vykopávkách v Mozambiku byly nalezeny na drticích kamenech pozůstatky právě škrobu. V Evropě byl škrob pak

pravděpodobně nalezen později, 30000 let zpět, kdy byly opět při vykopávkách nalezeny pozůstatky na drticích kamenech. Ve starověkém Egyptu pak byla používána škrobová pasta jako lepidlo papyru. Extrakce škrobu pak byla poprvé popsána kolem roku 78 v knize *Naturalis historiae*, sepsané Pliniem starším. Římané pak používali škrob jako kosmetiku (krémy), pudr na vlasy a na zahuštění omáček. [10][11][12]



Obrázek 4 Obecný vzorec amylozy

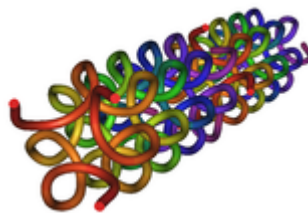


Obrázek 5 Obecný vzorec amylopektinu

1.2.3 Bílkoviny

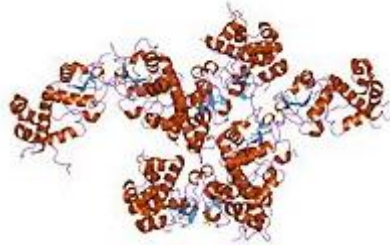
Bílkoviny jsou pro život zcela esenciální, jsou totiž součástí všech živých buněk. Bílkoviny se též označují mezinárodním pojmem protein.

Vláknité bílkoviny jsou konstrukční materiál živočichů (obdobně jako pro rostliny celulóza). Zástupci jsou kolagen (vazivové a pojivové tkáně, chrupavky a kosti) (Obr. 6), myosin (svaly), fibroin a sericin (v přírodním hedvábí, rozvedeno později v práci), spidroin (protein, obsažený v pavoučím vlákně), keratin (vlasy, nehty, peří, parohy, vlna). Jejich společným znakem je pak nerozpustnost ve vodě. Kolagen tvoří za varu ve vodě rosol – želatinu. [2][13]



Obrázek 6 Model krystalické struktury kolagenu, která následně tvoří dlouhá vlákna

Globulární bílkoviny jsou však ve vodě rozpustné, a to i ve vodných roztocích kyselin a zásad. Patří sem kasein (v mléce) (Obr. 7), arachin (v arašídech), albumin (ve vejcích) a zein (v kukuřici). Kasein je asi nejdůležitější zástupce. Získává se srážením z podmáslí, a to kyselinami. Poté se sraženina pere ve vodě, po vysušení se pak získá práškový produkt. Kasein je pak důležitou složkou lepidel na papír, dřevo a textil, dále se používá jako základní látka k výrobě plastů lisováním či zvláknováním. [2][13]



Obrázek 7 Model molekulární struktury kaseinu

Bílkoviny byly prvně popsány v roce 1838 chemikem Gerardusem Johannesem Mulderem a pojmenovány ve stejném roce chemikem Jönsem Jacobem Berzelieussem. [14]

1.2.4 Přírodní pryskyřice

Pryskyřice jsou látky, které jsou vylučovány rostlinami, převážně pak jehličnany (Obr. 8). Taková pryskyřice protéká pod kůrou v pryskyřičných kanálcích a slouží jako ochrana. Při narušení kůry vyteče a zaplní poškozené místo (vytvdí se). Zároveň je ochranou proti parazitickému hmyzu. Pokud se hmyz dostane za kůru, smůla (jinak pryskyřice) hmyz obalí a ten se udusí. Přírodní pryskyřice jsou složené převážně z těkavých složek, kterými jsou terpeny (složené z molekul isoprenů, například pineny, sabinen, limonen či terpinolen), s rozpuštěnými netěkavými složkami, díky nimž je pryskyřice lepkavá a viskózní. Pokud jsou netěkavými složkami přírodní gumy (kaučuky), pak se jedná o takzvané klejopryskyřice. Těmi jsou například kadidlo či myrha. [15][16][17]

Pro svou těkavost, a tudíž i hořlavost, byly pryskyřice používány jako svítidla – louče, pochodně. Dalším využitím pryskyřic je pak výroba lepidel a laků, případně v kosmetice, ve výrobě léčiv. Zkamenělé pryskyřice (kopál, jantar) se pak využívají ve šperkařství a pro paleontologické účely (uvnitř pryskyřic se zachytil prehistorický hmyz, pryskyřice se vytvrdila a hmyz byl konzervován až do této doby) (Obr. 9 a 10). [17]



Obrázek 8 Pryskyřice (smůla), vytékající z rány na stromu



Obrázek 9 Kopál s nálezy pravěkého hmyzu

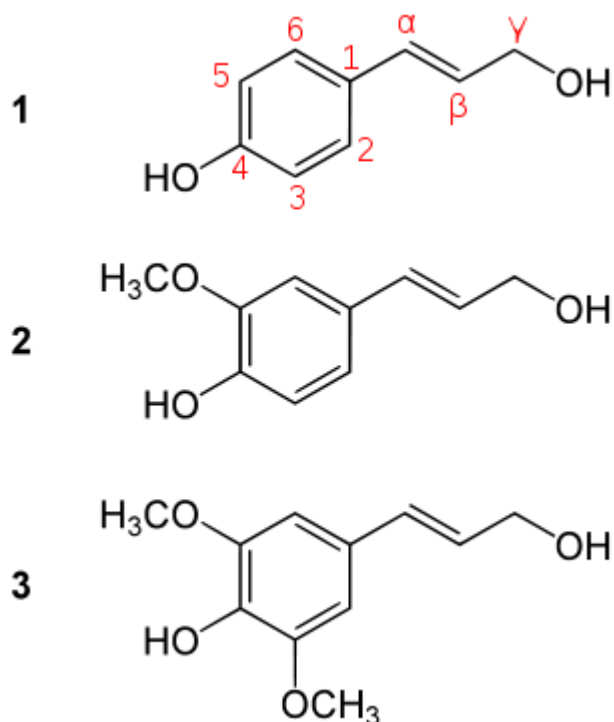


Obrázek 10 Jantar ve šperku s fosiliemi

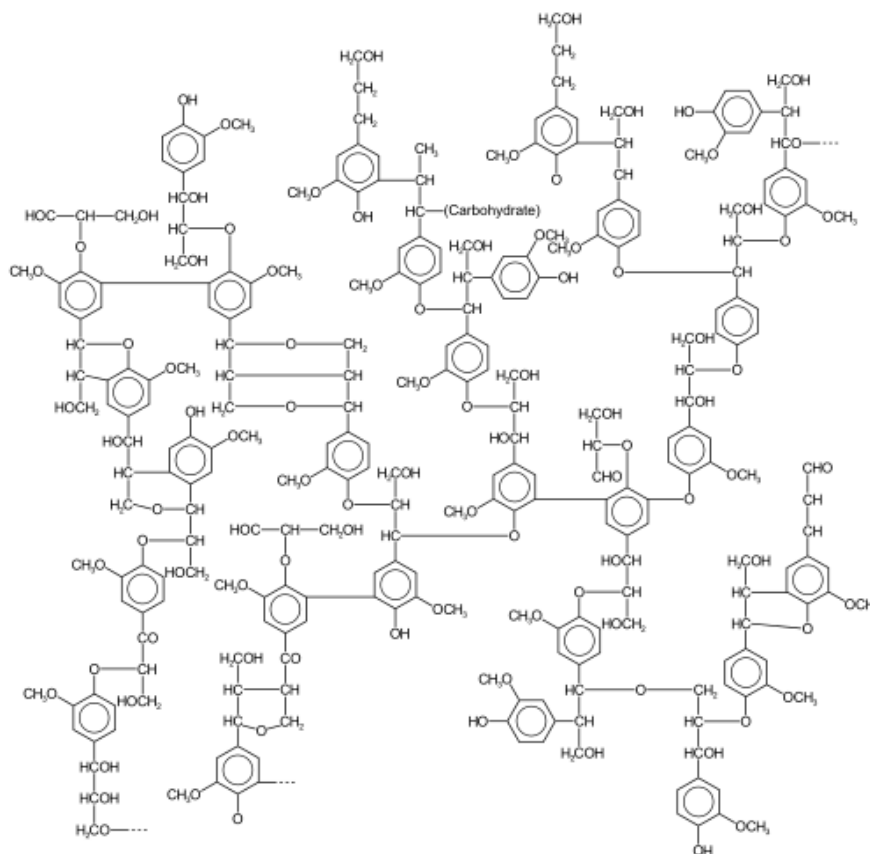
1.2.5 Lignin

Lignin je další stavební složkou rostlin a jejich buněk. Tato polyfenolická amorfnní látka má na starosti dřevnatění rostlinných buněk. Základní stavební jednotkou, tzv. prekurzory ligninu, jsou fenylpropanoidy p-kumarylalkohol, koniferylalkohol a sinapylalkohol (Obr. 11). Lignin postrádá pravidelnou strukturu (Obr. 12), je totiž směsí chemicky i fyzikálně heterogenních látek, které jsou vázány etherovými vazbami nebo

vazbami uhlík-uhlík. Každá dřevina má pak jiné složení ligninu, jehličnany obsahují až 95% koniferylalkoholu a zbytek p-kumarylalkoholu, listnaté dřeviny obsahují koniferylalkohol a sinapylalkohol (v různých poměrech podle druhu stromu). [18][19]



Obrázek 11 Vzorce prekurzorů ligninu, 1 - p-kumarylalkohol, 2 - koniferylalkohol, 3 – sinapylalkohol



Obrázek 12 Příklad možné struktury ligninu

Lignin byl poprvé zmíněn botanistou A. P. de Candollem v roce 1813. [20]

1.2.6 Šelak

Šelak je přírodní živice (souhrnné označení pro vysoce viskózní organické kapaliny, například asfalt či dehet). Je vylučován samičkami červce lakového (Obr. 13), který žije v lesích Thajska a Indie. Samičky tímto výměškem chrání své larvy. Šelak se pak prodává jako roztok s alkoholem (ethanolem), který se používá jako barvivo, potravinářská poleva nebo nátěrová hmota na dřevo. Dále se prodávají také suché šupiny. Šelak byl pro své izolační vlastnosti využíván jako izolant elektrických zařízení, nebo se také používal na výrobu gramofonových desek (do příchodu vinylu) a fonografických desek. [21]

Jako nevýhodu bych uvedl dostupnost šelaku. Byl a je získáván výhradně z tzv. clusterů (shluků) z větví, kde červec hnízdí. Jelikož se v clusteru nachází samice (po neúplné metamorfóze je statická, nehybná, pouze vylučuje šelak a klade vajíčka, ze kterých se líhnou larvy) a pak také larvy, které jsou šelakem chráněny. Podobně jako u bource morušového (pro získání hedvábí) jsou i zde ničeny a zabíjeny budoucí generace hmyzu pro získání přírodních látek. Výhodou je pak značná schopnost přilnavosti k povrchům (nátěrové hmoty, barvicí) a také výrazné vlastnosti izolantu (v moderním průmyslu opět nátěrové hmoty, ovšem ne barvivové, nýbrž těsnící a ochranné). [21][22]



Obrázek 13 Takzvané clustery (shluky) šelaku na větvích stromů, uvnitř jsou ukryté larvy a samice červce

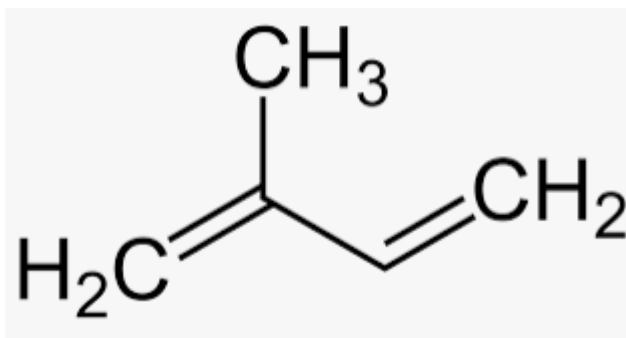
Historie šelaku se datuje až někdy 3000 let zpět, kdy se v sanskrtu objevily první zmínky. Šelak byl využíván zprvu jako barvivo, od roku 1220 pak jako malířská barva (ve Španělsku). V Benátkách pak byl šelak popularizován jako nátěrová hmota na nábytek (pozdní třinácté století spekulováno, doloženo bylo až šestnácté století). Šelak byl pak také přidáván jako aditivum ke včelímu vosku a směs byla požívána jako těsnění. [23]

2. Popis přírodních polymerů, jejich vlastnosti, výhody a nevýhody

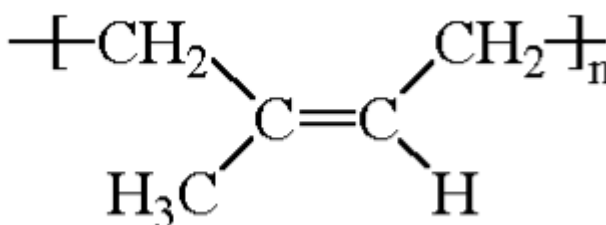
Jak bylo již uvedeno v předchozí kapitole, přírodních polymerů je nepřeberné množství. Proto byly vybrány ty nejdůležitější a nejpoužívanější. Jmenovitě se budu věnovat přírodnímu kaučuku, gutaperči, celulóze, škrobu, kolagenu, keratinu, fibroinu, sericinu a spidroinu, kaseinu, přírodním pryskyřicím, ligninu a šelaku.

2.1 Cis-1,4-polyisopren

Přírodní kaučuk, latex, Amazonský kaučuk, caucho nebo caoutchouk. Stavební jednotkou tohoto polymeru je isopren – 2-methylbuta-1,3-dien (Obr. 14). Isopren pak tvoří cis-1,4-polyisopren (Obr. 15). Přírodní forma je získávána ze smůly (latexu) stromu *Hevea Brasiliensis* (kaučukovník brazilský) – získávání a úprava bude vysvětlena v další kapitole této práce. V surovém stavu obsahuje latex asi 35% kaučuku, 60% vody a zbylých 5% činí ostatní organické látky, například pryskyřice, polysacharidy či bílkoviny. Latex je bílá, koloidní, lepivá a viskózní látka, která vytéká z lýka stromu *Hevea* (Obr. 16). Sesbíraný latex je pak nutno rafinovat a dále zpracovat (popsáno později v práci). [2][3][24]



Obrázek 14 Isopren

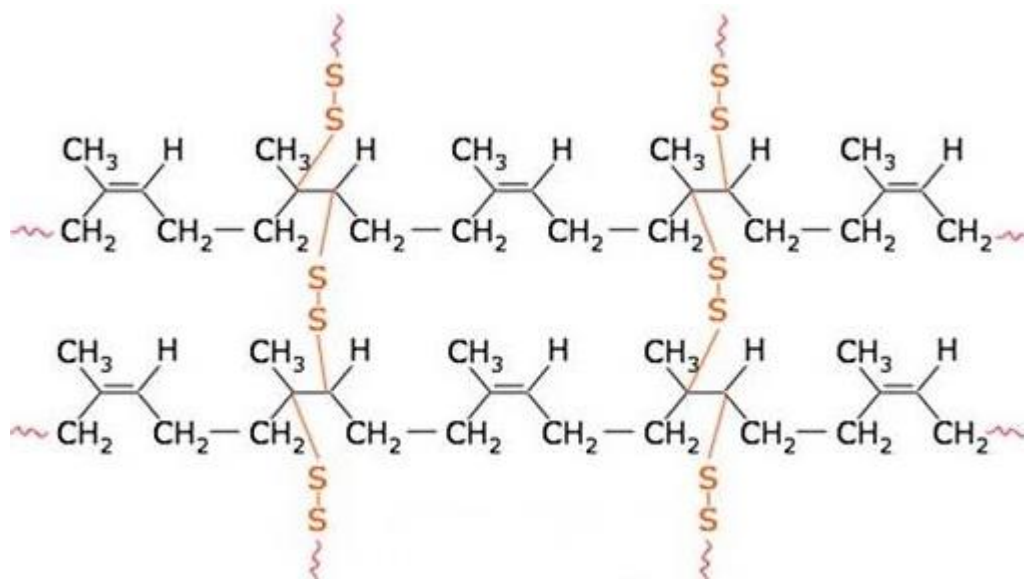


Obrázek 15 Cis-1,4-polyisopren



Obrázek 16 Kaučukovník brazilský se zářezy a miskami pro sběr kaučuku

Přírodní kaučuk je látka houževnatá, elastická (patří k elastomerům), pružná a vysoce voděodolná. Je to látka amorfní, může zmrznout a krystalizovat (především při teplotách pod bodem mrazu), avšak maximální objemové procento krystalického latexu je 30%, více zkrystalizovat nemůže. Určité šarže latexu se mohou samovolně vytvrdit během transportu. Při přítomnosti aldehydických skupin v latexu mohou jednotlivé řetězce mezi sebou tvořit můstky (díky aldolové reakci), které vedou k zesílení a vytvrzení. Tento proces je urychlen vysokými teplotami a nízkou humiditou. Elasticita souvisí s natahováním řetězců. Při relaxaci jsou řetězce orientovány do shluků, jsou neuspořádané. Při natažení řetězců dochází téměř k jejich úplnému narovnání, proto má přírodní kaučuk značné elastické vlastnosti. Přírodní kaučuk je náchylný vulkanizaci (výhodné pro další zpracování), a to díky slabé vazbě uhlíkovodík na allylové skupině (na α -uhlíku). Po vulkanizaci sirnými organickými sloučeninami se pak jednotlivé řetězce kaučuku sít'ují disulfidickými a polysulfidickými vazbami (Obr. 17). Vulkanizace však díky meziřetězcovým vazbám snižuje elasticitu, ale naopak posiluje odolnost výsledného vulkanizovaného kaučuku. [2][3][24]

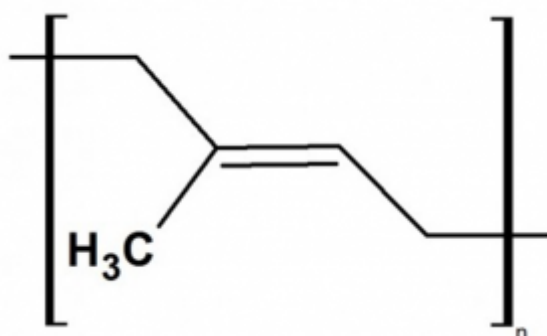


Obrázek 17 Disulfidické propojení řetězců cis-1,4-polyisoprenu po vulkanizaci

Největší výhodou kaučuku je asi jeho elasticita, která jej předurčuje k širokému použití. Další výhodou je pak náchylnost k vulkanizaci, která ještě více rozšiřuje pole působnosti tohoto elastomeru. Zároveň je zdroj přírodního kaučuku (*Hevea brasiliensis*) relativně obnovitelný, avšak vyžaduje značnou péči (čas pečovatелů o stromy, vodu, hnojiva). Nevýhodou je pak nestálé složení latexu získávaného ze stromů. Každá šarže může mít jiné složení a to pak vyžaduje rafinaci a čištění.

2.2 Trans-1,4-polyisopren

Trans-1,4-polyisopren (Obr. 18), gutaperča, gutta-percha. Tento elastomer je trans variací přírodního kaučuku a je rovněž získáván ze smůly stromu, konkrétně pak ze stromu *Palaquium gutta* (Obr. 19). Jeho stavební jednotkou je taktéž isopren. [2]



Obrázek 18 Trans-1,4-polyisopren



Obrázek 19 *Palaquium gutta*

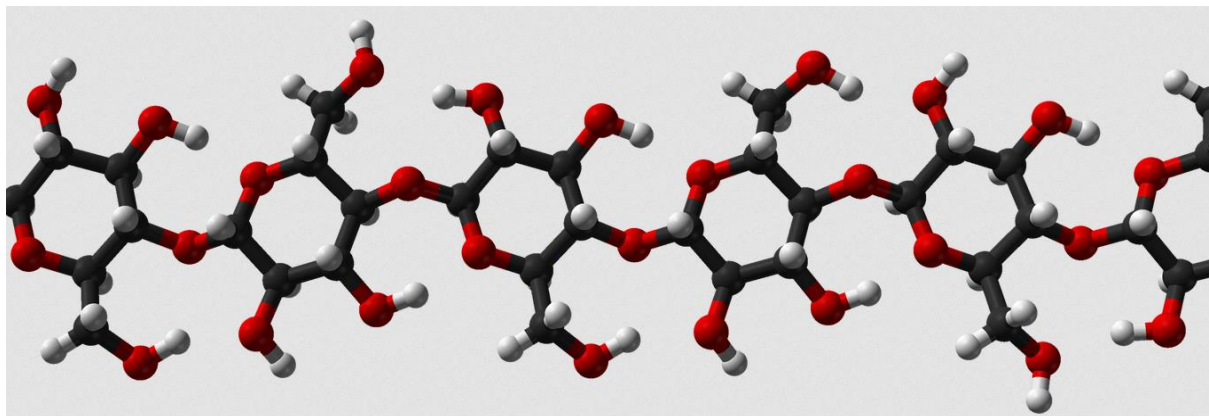
Podobně jako přírodní kaučuk je gutaperča polyterpen, avšak díky své izomerii už se neklasifikuje jako elastomer (izomerie drasticky ovlivnila vlastnosti), gutaperča je totiž krystalická. Nemá tedy tak výrazné elastické schopnosti, naopak jimi indisponuje. Tvrzená gutaperča je pak díky krystalické struktuře křehká. Je to taktéž látka hydrofobní a v surové formě vypadá jako mlíčí (viskózní, bílá, lepkavá kapalina). Gutaperča nemá tak široké uplatnění, jako její cis izomer, v moderní době se používá převážně v zubařství. [2][25]

Nevýhodou je opět získávání surové formy. Strom *Palaquium gutta* není tak rozšířený, jako *Hevea brasiliensis*. Taktéž je každá šarže ovlivněna počasím při pěstování. Mezi výhody pak patří pevnost i s nízkou pružností (gutaperča je například využívána jako jádro golfových míčků – pružné, ale pevné).

2.3 Celulóza

Celulóza je polysacharid se sumárním vzorcem $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Obr. 20). Stavební jednotkou celulózy je D-glukóza. Celulóza je významnou stavební látkou rostlin, převážně pak těch zelených. Z celulózy se skládá například i bavlna (z 90%), lněné vlákno (sušené z 57%). Tato dvě vlákna budou více rozebrána v následujících kapitolách této práce. Celulóza je tedy získávána z rostlin. Převážná většina celulózy je zpracována na papír či karton, menší část se pak zpracovává na celofán a viskózu. Pro člověka je celulóza důležitá zejména jako součást vlákniny, nestravitelné složky rostlin, která váže fekálie a napomáhá vyprazdňování. [26][27]

Celulóza je nerozpustná ve vodě a většině organických rozpouštědel, je opticky aktivní (obsahuje chirální uhlíky) a je biorozložitelná. Celulóza má rovné řetězce, žádné větvení ani shlukování není běžné. OH- skupiny na jednotlivých molekulách D-glukózy v řetězci tvoří vodíkové můstky mezi řetězci, čímž tvoří mikrofibrily s vysokou tažnou silou. Díky tomu je buněčná stěna rostlin silná a pevná (celulóza tvoří vnější obal buněk rostlin). Navíc jsou tato spojení dále rozvíjeny a propojovány do takzvaných polysacharidových matrixů. Tyto matrixy se navíc navzájem proplétají s matrixy ligninu, čímž se ještě více zpevňují. Celulóza z jednotlivých rostlin se liší délkou řetězce a polymerizačním stupněm, což také značně ovlivňuje vlastnosti. Může být také odbourána až na glukózu. [26][27]

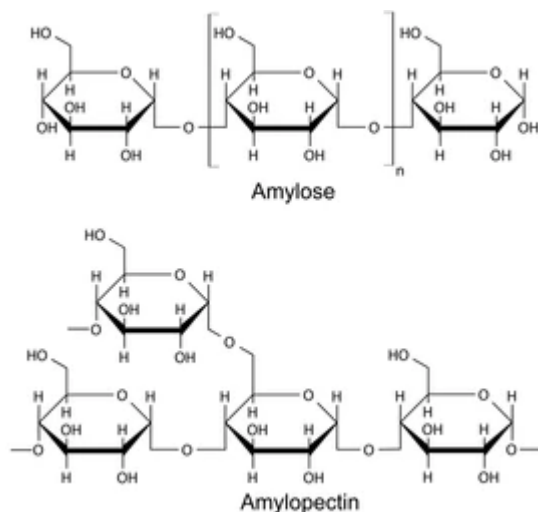


Obrázek 20 Molekulová struktura celulózy, kde červené molekuly značí atomy kyslíku

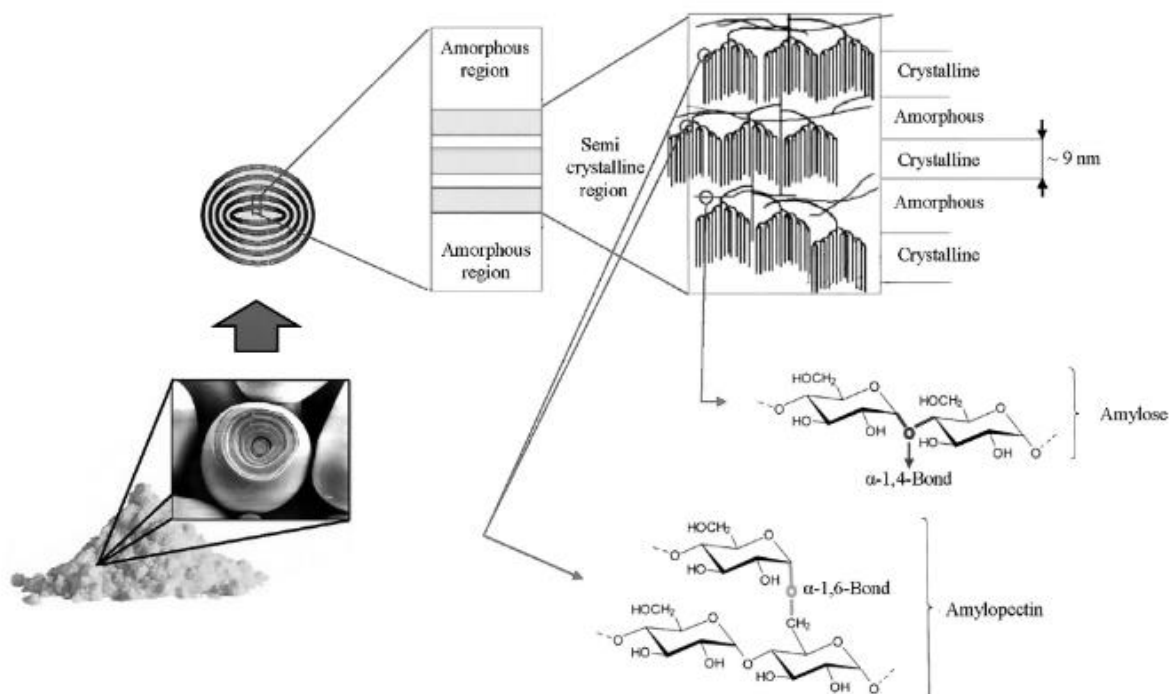
Výhodou celulózy je vysoká dostupnost a následná biorozložitelnost. Celulóza jako taková má široké spektrum využití, navíc poskytuje mnoho derivátů, které její využití ještě rozšiřují.

2.4 Škrob

Škrob, amyllum. Škrob je polysacharid, jako celulóza. Je složený z glukanů (lineární amylosa a větvený amylopektin – Obr. 21) – řetězce jednoduchých cukrů (především glukóza), spojených glykosidickými vazbami. Ve zpracované a vysušené formě má podobu prášku bez chuti a zápachu. Škrob je zásobní látka pro rostliny, je to zároveň konečný produkt fotosyntézy. Je nerozpustný ve studené vodě. Škrob je nejvíce obsažen například v bramborách, v kukuřici, rýži a jiných obilovinách. Škrob se pak v těchto plodinách vyskytuje ve formě takzvaných škrobových zrn. Škrobová zrna jsou shluky amorfni fáze škrobu s jeho semikrystalickou fází (Obr. 22). Škrob se dá pomocí sladování odbourat až na glukózu, která se fermentací přeměňuje na ethanol – toho se využívá při výrobě piva či whisky, dokonce i pro výrobu biopaliva. Škrob je pak rozpustný v horké vodě (nad 70°C), kde tvoří koloidní roztok, takzvaný škrobový maz, proces je nazýván škrobová želatinace. Ten je pak hojně využíván v textilním průmyslu, ale i jako adhesivum. Během zahřívání ve vodě dochází k botnání škrobových zrn, která následně prasknou a uvolní semikrystalickou strukturu. Amylóza pak unikne ze zrna a tvoří síť, která zadržuje vodu. Při následovném chlazení se z části regeneruje semikrystalická podoba, řetězce se semknou, síť tedy také, a voda je vypuzována ze sítě ven. [28][29][30]



Obrázek 21 Vzorce glukánů amylozy a amylopektinu, které tvoří škrob



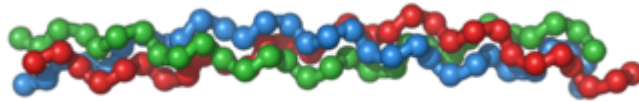
Obrázek 22 Struktura škrobových zrn se znázorněním řetězců amylozy a amylopektinu

Velkou výhodou škrobu je opět jako u celulózy dostupnost a snadné získávání. Jeho zpracovatelnost a ochota degradace je taky výhodou, obzvláště pro průmysl jak textilní, tak potravinářský. Škrob je však stabilní pouze za určitých podmínek, jinak právě degraduje, interval jeho využitelnosti je tak poměrně malý. Nicméně i přes malý interval využitelnosti je škrob využíván ve značné míře.

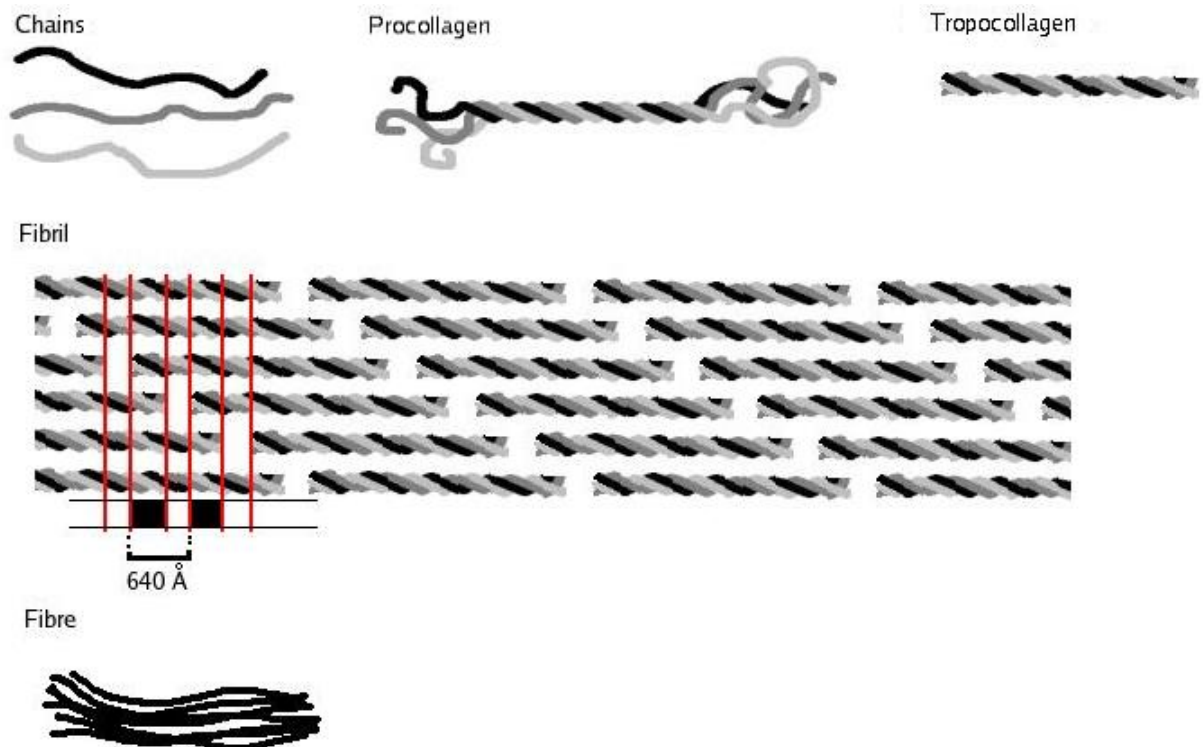
2.5 Kolagen

Kolagen je vláknitý protein, který je hlavní součástí vazivových tkání v živočišném těle. Stavební jednotkou kolagenu jsou aminokyseliny (nejčastěji glycin, prolin, alanin, hydroxyprolin či kyselina glutamová), které tvoří řetězce v podobě helixů (šroubovic). Tři tyto helixy se pak sdruží, vytvoří trojšroubovici (Obr. 23) pomocí vodíkových můstků, která je zvaná tropokolagen. Tato vlákna se pak sdružují vedle sebe a pod sebou, vytvářejí mezi

sebou však mezery pro průchod minerálů a živin (Obr. 24). Kolagen mineralizuje a stupeň mineralizace tak ovlivňuje výsledné vlastnosti. Kolagen se vyskytuje například v kostech, vazivech, chrupavkách, šlachách. Kolagen je pak tvořen buňkami, nejznámější je fibroblast. Kolagen lze hydrolyzovat, nevratně, a tvoří želatinu. Želatina se hojně používá v potravinářském průmyslu. Po povaření zvířecích šlach a kůže vznikalo z kolagenu lepidlo, adhesivum, které se v minulosti využívalo. [31][32][33]



Obrázek 23 Trojšroubovice kolagenu, tvořená řetězci aminokyselin



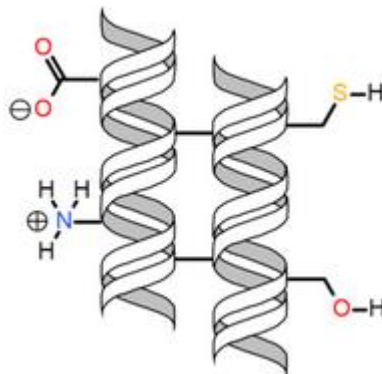
Obrázek 24 Schéma sružení kolagenu

Výhodou je opět dostupnost tohoto polymeru a rozličnost jeho použití. Používá se ve zdravotnictví pro jeho biologický původ, taktéž se používá v potravinářském průmyslu. Nevýhodou pak může být nákladnější získávání a také morální otázka (kolagen je obsažen v živočiších, je tedy potřeba tyto živočichy porazit).

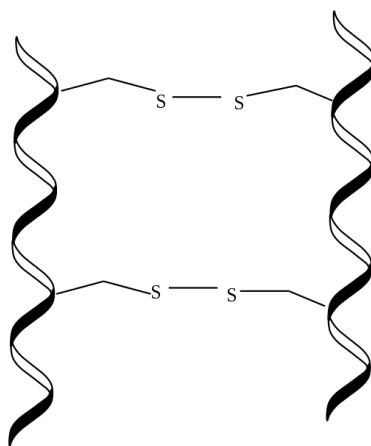
2.6 Keratin

Keratin je vláknitá bílkovina, která je jako kolagen výhradně živočišná. Jeho stavební jednotky jsou pak také aminokyseliny (glycin, alanin, serin a cystein). Existují dvě skupiny keratinu. α -keratiny jsou obsaženy převážně v měkkých tkáních (ovčí vlna, kůže, vlasy), kdežto β -keratiny jsou obsaženy v tvrdých tkáních (ptačí peří, kopyta, rohy, drápy). Keratin také chrání epitel před poraněním a poškozením. Keratin se shlukuje do filament, které tvoří šupiny například u plazů či ptáků. Keratinizace je pak proces, kdy keratin v epidermu tvoří jakési přechodné filamenty, které tvrdí pokožku (u nosorožců, u pásovců nebo například rohy dobytka). Je zcela nerozpustný ve vodě a organických rozpouštědlech. Ze tkání se izoluje

rozpuštěním a hydrolyzací celé tkáně v anorganických rozpouštědlech (kyseliny, alkálie), případně enzymaticky. Keratin nepodléhá trávení. Keratiny tvoří podobně jako kolagen šroubovice, většinou pak dvoušroubovice, které se váží vodíkovými můstky (Obr. 25). Tyto helixy mezi sebou pak tvoří disulfidické vazby (Obr. 26) právě díky přítomné sulfidické skupině v základním helixu. [34][35][36][37]



Obrázek 25 Struktura keratinu

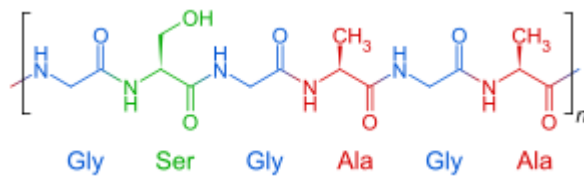


Obrázek 26 Disulfidické vazby mezi helixy

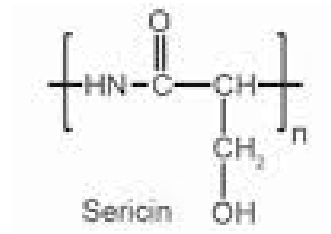
Výhodou je opět dostupnost. Díky biologickému původu má pak keratin široké použití – medicína, kosmetika. Keratin je pak taky složkou hmyzích vláken (pavoučí vlákna, vlákna larev), která mají také svá využití. Nevýhodou je pak opět složitější způsob získávání a morální otázka (opět, jako u kolagenu, jedná se o protein živočišného původu, získává se tedy z živočichů).

2.7 Fibroin, sericin a spidroin

Všechny tyto tři proteiny se podílí na tvorbě živočišných vláken. Stavebními jednotkami jsou aminokyseliny. Fibroin (Obr. 27) a sericin (Obr. 28) jsou součástí například hedvábí, které je vylučováno hmyzími larvami při kuklení (například bourec morušový). Hedvábí je tvořeno dvěma vlákny fibroinu, která jsou potažena vrstvou lepkavého sericinu. Larva bourec morušového tvoří vlákna ze tří řetězců fibroinu. Je to řetězec lehký, těžký a glykoprotein P25. Lehký a těžký řetězec jsou vázány disulfidickými vazbami mezi sebou, P25 je pak k těmto dvěma řetězcům vázán nekovalentní vazbou. P25 udržuje celý komplex pohromadě. Fibroin a sericin se pak využívají v medicíně a textilním průmyslu, sericin pak navíc v kosmetice. [38][39]



Obrázek 27 Primární možná struktura fibroinu se stavebními jednotkami glycin, serin, alanin



Obrázek 28 Možná struktura sericinu složená ze serinu

Spidroiny (Obr. 29) jsou pak navíc specifické proteiny pro skupinu pavouků a pavoukoců. Je obsažen v pavoučím vlákně. Nejdůležitějším proteinem ze skupiny spidroinů je pak MaSp1 a MaSp2, které jsou obsaženy v takzvaném tažném vlákně pavouků. Tyto spidroiny jsou složeny v průměru z 3500 opakujících se aminokyselin. Podobně jako kolagen či keratin tvoří šroubovici. Při působení napětí se pak může helix reversibilně narovnat, což zajišťuje výraznou elasticitu (může být natažený až na 135% své délky). Zároveň je spidroin pevný. Vlákně spidroinu o určité tloušťce je stejně pevné a silné, jako stejné vlákně oceli, spidroin je ale také mnohem více ohebný. [38]

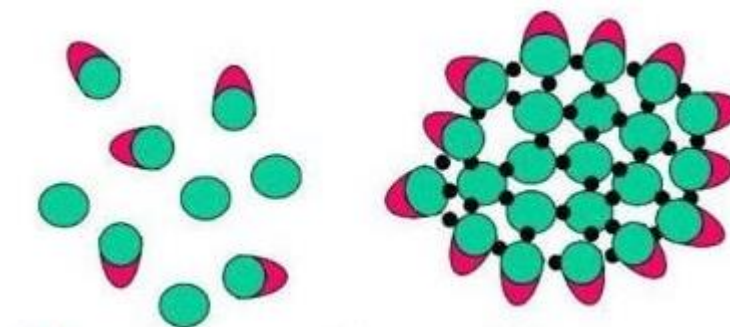


Obrázek 29 Možná struktura spidroinu

Získávání těchto proteinů je odlišné ve složitosti. Fibroin a sericin se získávají poměrně snadno, ze zakuklených larev. Tento proces je dnes již plně automatizován. U spidroinu je získávání mnohem složitější. Je totiž nutné vlákna odebírat přímo od pavouka, tedy ještě živého, protože vlákna syntetizuje ve žlázách. Obrovskou výhodou je pak pevnost a flexibilita vláken. [40]

2.8 Kasein

Kaseiny jsou skupina fosfoproteinů. Je to opět výhradně živočišný protein, a to konkrétně protein savců. Je totiž obsažen v mateřském mléce. Kasein je složen z aminokyselin, z většiny pak prolinem. Mezi řetězci se tvoří disulfidické vazby. Kasein je relativně nerozpustný ve vodě, v roztoku tvoří koloidní směs, kde se kasein shlukuje do micel. Protože je kasein z větší části hydrofobní, tvoří kulaté micely, kde na povrchu (ve styku s vodou) jsou hydrofilní části, hydrofobní části jsou uzavřeny uvnitř (Obr. 30). Molekuly kaseinu jsou v micelle drženy pohromadě díky vápenatým iontům (váže se na substituenty kaseinu, obsahující fosfor) a hydrofobním silám. Jiný molekulární model zase říká, že kasein nejprve tvoří submicely, takzvaný κ -kasein, které se pak následně shlukují v micelární nukleus, kde jsou submicely vázány právě vápenatými ionty. [41][42]



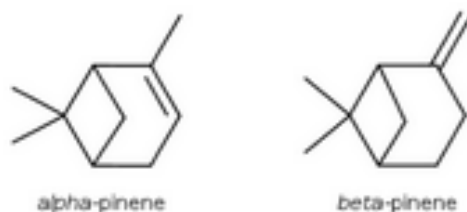
Obrázek 30 Ukázka micelárního nukleusu, zelené částičky jsou kasein bez hydrofilní části, červená špička je pak hydrofilní část (váže se na kasein), černé částičky jsou pak vápenaté ionty

Výhodou je snadné získávání kaseinu z mléka, navíc i mléko je velice dostupné a jeho získávání je nemorbidní. Výhodou je pak taky široké použití v různých oblastech průmyslu, třeba potravinářství (výroba sýra, mléko), výroba adhesiv a barev, kasein se dá dokonce i zvláknit extruzí za tvorby takzvaného mléčného vlákna nebo vlny. Deriváty kaseinu jsou také využívány v dentistice pro remineralizaci zubů.

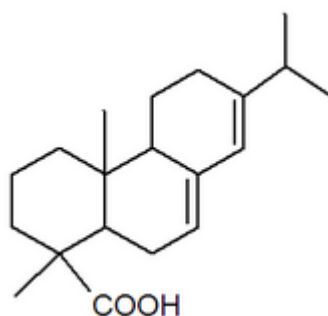
2.9 Přírodní pryskyřice

Přírodní pryskyřice je sekret rostlin, které se takto brání proti poškození nebo proti parazitům. Je to vysoce viskózní kapalina, po vytvrzení pak pevná látka. Je složena převážně z terpenů (se sumárním vzorcem $(C_5H_8)_n$). Mezi takové terpeny, tvořící pryskyřice, patří pineny (Obr. 31), kareny, sabineny, limoneny či terpinoleny. Pryskyřice pak mohou obsahovat specifické kyseliny, například kyselinu abietovou (Obr. 32). Pryskyřice (Obr. 33) obsahují těkavé látky (i terpeny jsou těkavé), díky čemuž jsou hořlavé. Po přírodním vytvrzení (na slunci) nebo po destilaci tvoří pryskyřice takzvanou kalafunu. Kalafuna je vlastně destilační zbytek pryskyřice a obsahuje pak převážně netěkavé kyseliny. Kalafuna je tedy značně acidická. [43][16]

Nevýhodou pryskyřic je jejich těkavost a poměrně rychlé tvrdnutí (reversibilní po zahřátí). Kvůli těkavosti terpenů je tak důležité zpracovat pryskyřici co nejdříve. Výhodou je pak obnovitelnost zdrojů pryskyřic a jejich dostupnost. Díky svému složení je pryskyřice silně lepkavá, proto se využívá i jako adhesivum, popřípadě jako lak. Zároveň je pryskyřice ceněná pro syntézy organických látek (parfémy, kadidla).



Obrázek 31 Vzorce dvou pinenů



Obrázek 32 Kyselina abietová

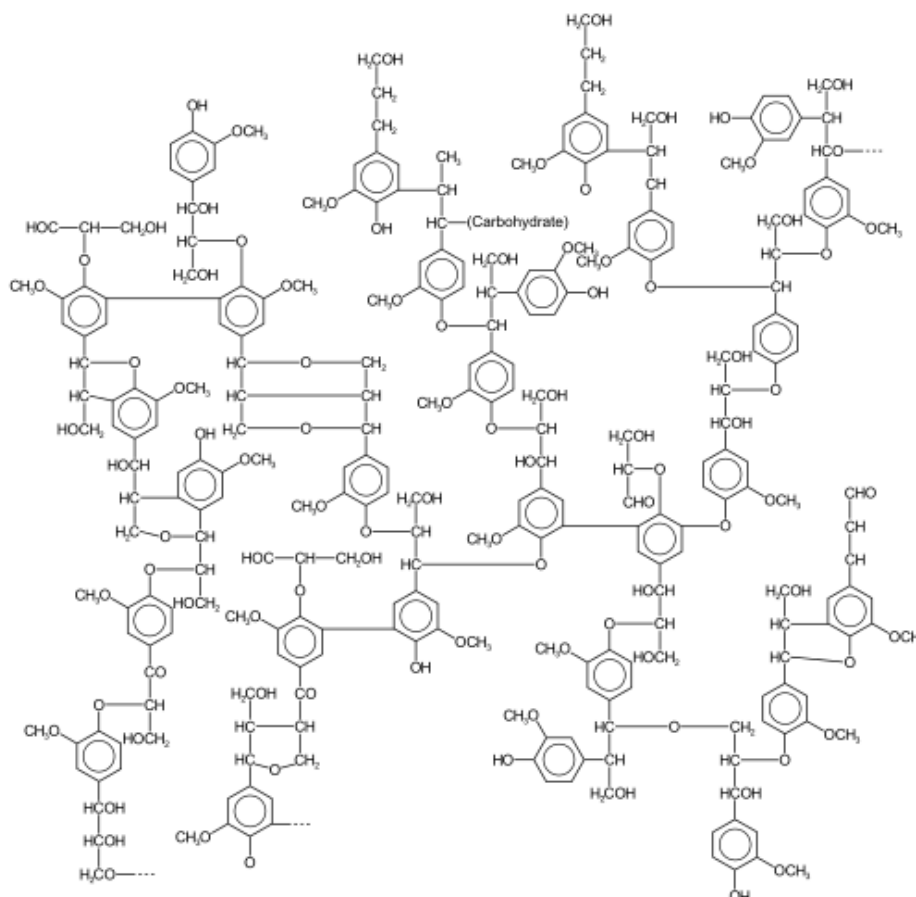


Obrázek 33 Pyskyřice z jedle

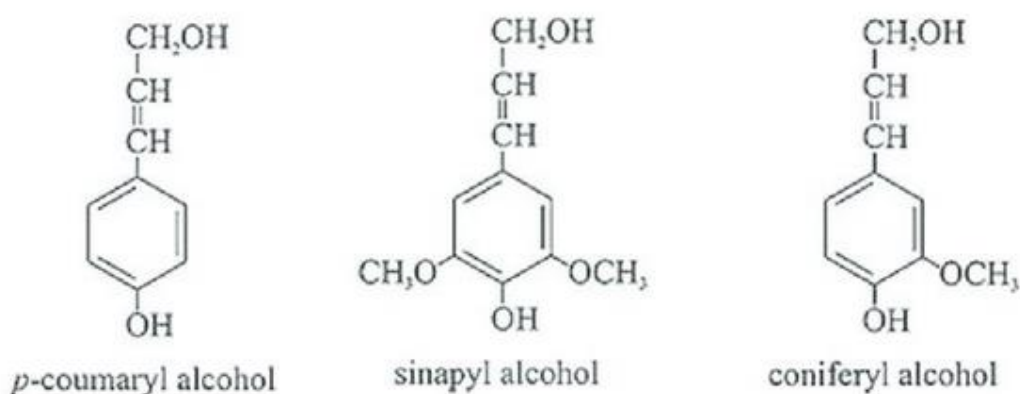
2.10 Lignin

Lignin (Obr. 34) je složkou dřeva kůry stromů, je součástí buněčných stěn. Lignin je složen ze tří fenolických prekurzorů, konkrétně parakumarylalkohol, koniferylalkohol, sinapylalkohol (Obr. 35). Složení a zástup prekurzorů pak záleží na druhu rostliny, například dřeviny s tvrdým dřevem obsahují hlavně sinapylalkohol a koniferylalkohol, dřeviny s měkkým dřevem obsahují převážně koniferylalkohol, traviny pak obsahují převážně koniferylalkohol a sinapylalkohol. Lignin je značně hydrofobní látkou právě díky přítomnosti aromatických látek. Lignin je silně heterogenní, proto nelze přesně určit stupeň polymerizace. Lignin vyplňuje volná místa v buněčné stěně, tvoří tím tak jakési kanálky, které pomáhají dopravit vodu a živiny v rostlině. Lignin je rostlinou syntetizován z prekurzorů, a to

v cytosolech. Následně je lignin přesunut do buněčných stěn a polymerován radikálově pomocí oxidačních enzymů. Při pyrolýze ligninu vznikají methoxy substituované fenoly, konkrétně guaiacol a syringol. Tyto dva fenoly jsou zodpovědné za kouř a specifické aroma hořícího dřeva, jsou používány při uzení potravin. Lignin také degraduje při působení hub a bakterií. [44][45]



Obrázek 34 Možná struktura ligninu



Obrázek 35 Prekurzory ligninu

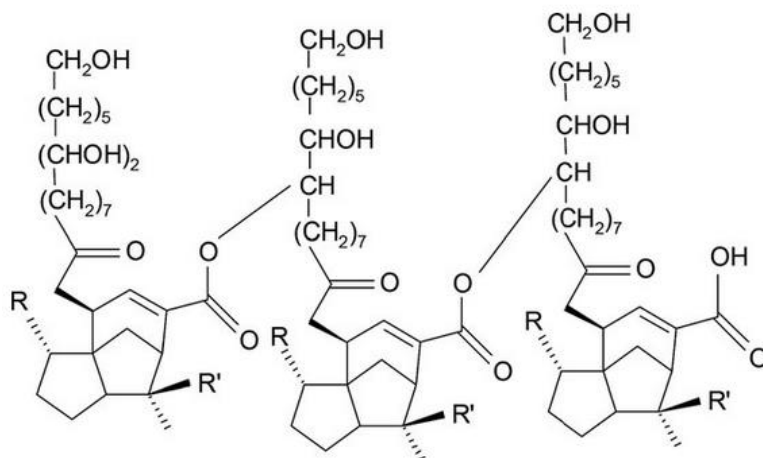
Lignin se získává poměrně obtížně. Získává se totiž z dřevin extrakcí, avšak s malou úspěšností. Lignin je však hlavně zpracováván v papírenském průmyslu, nicméně ve špatném smyslu slova. Přítomnost ligninu v papíru narušuje strukturu výsledného listu, navíc na vzduchu žlutne. Musí se tedy prvně oddělit od celulózy. Po oddělení se pak lignin spaluje

jako palivo. Oddělování z buničiny je prováděno pomocí technologie sulfátování, kde je lignin odstraňován v podobě lignosulfátů. Výhodou je pak právě možnost recyklace odstraněného ligninu a použití jako palivo. [44]

2.11 Šelak

Šelak (Obr. 36) je živočišná pryskyřice, vylučovaná samicemi hmyzu *Kerria lacca*. Samice vylučují pryskyřici na ochranu larev, lidé pak tuto pryskyřici sbírají přímo z větví stromů, kde je hmyz usazen. Šelak se pak buď suší a distribuují se sušené vločky (Obr. 37), nebo je rozpuštěn v alkoholu pro tvorbu roztoku. Pro produkci jednoho kilogramu šelaku je zapotřebí 50-300 tisíc samic. Surový šelak také obsahuje malé množství vosku, přibližně 3-5 objemových %. Šelak pak disponuje různými barvami, od světlé blond, po oranžovou, červenou až po hnědou. Barva závisí na míze hostujícího stromu. Šelak je termoplastický a je odolný vůči UV záření. Je rozpustný v alkáliích a organických rozpouštědlech. [46]

Velkou nevýhodou šelaku je jeho vzácnost. Je velice obtížný pro získání, protože k produkci určitého množství je zapotřebí obrovské množství samic hmyzu *Kerria*. Poté se musí šelak ještě rafinovat a čistit od nečistot. Získaný šelak se pak používá především jako lak nebo nátěrová hmota. Není tvrdý, podléhá oděrkám, avšak oprava takového laku je snadná (stačí přetřít novou vrstvou, která přilne k vrstvě staré). [46]



Obrázek 36 Možná struktura šelaku



Obrázek 37 Šelakové vločky různých barev

3. Získávání či výroba uvedených přírodních polymerů a jejich využití v moderních technologiích zpracování polymerů

V následující kapitole popíšu získávání, zpracování či výrobu jednotlivých polymerů, které byly uvedeny v minulých kapitolách. Dále pak rozvedu jejich použití v moderních technologiích zpracování polymerů.

3.1 Přírodní kaučuk a gutaperča

Tyto dva polymery sloučím, protože způsob jejich získávání je obdobný. Při jejich zpracování a výrobě pak uvedu pro každý polyisopren vlastní metodiku, obdobně jako u jejich využití. V první řadě je důležitý strom, ze kterého polyisopreny pochází. Pro přírodní kaučuk jím je *Hevea brasiliensis*, pro gutaperču jím je *Palaquium gutta*. Oba tyto stromy se pěstují v Malajsii a jejím okolí. Je zapotřebí velká humidita (až 80%), hodně srážek (alespoň 100 deštivých dní), tepelné rozmezí 20-34°C, 2000 hodin slunečního svitu a absence silných větrů. Strom dospívá 7 let, po sedmi letech nastává jeho produkční fáze, která trvá 25 let. Sklizeň latexu probíhá tak, že člověk provede několik šikmých zářezů do kůry stromu, většinou sváděných do stejného místa, kam je následně zatlučen žlábek, pod který se zavěsí nádobka pro odtok latexu (Obr. 38). Žlábek pak svádí latex přímo do nádobky. Nařezávání stromů probíhá nad ránem, kdy je vnitřní tlak ve stromech největší (pro urychlení odtoku latexu). [2][3]



Obrázek 38 Naříznutý strom se žlábkem pro svod latexu a s nádobkou na uchovávání latexu

Ne všechen latex je však sesbírán během jednoho dne. Po odstranění nádobky ze stromu mohou ještě vytékat zbytky latexu. Rozlišují se tak tři druhy takzvaných polních koagulátů (field coagula). Prvním je tzv. treelace (přesný překlad je stromová tkanička), který koaguluje v místě zářezu. Druhým je pak tzv. cup lump (doslovně nádobkový žmolek), který koaguluje na svodu latexu do nádobky a v nádobce mezi procesy získávání latexu. Tyto dva koaguláty pak ale tvoří mezi 10 až 20% produkce kaučuku. Třetím koagulátem je pak

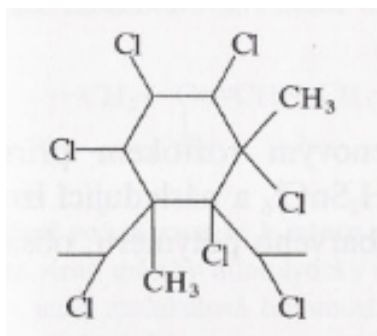
takzvaný earth scrap (zemní odpad), kdy latex odkapává na zem pod stromem a tam koaguluje (je ale znečištěný). Earth scrap se tedy rovnou nezpracovává, ale odesílá se k čištění, které je také náročné. [2][3]

Latex rychle koaguluje, je proto nutné jej co nejrychleji po odběru zpracovat. Kaučuk je nutné také stabilizovat (konzervovat), aby bylo možné jej skladovat po delší dobu. K tomu se využívá amoniaku. Kaučuk s amoniakem tvoří koloidní směs. Latex se ale také zpracovává přímo, kde je ihned po sklizni přesunut do vzduchotěsných koagulačních nádrží (Obr. 39). Z těch se pak vyrábí takzvaný suchý kaučuk, ten vzniká přesrážením, vymrazením nebo odpařením vody. Suchý kaučuk se dnes sráží převážně pomocí kyseliny mravenčí. Vysrážený koagulovaný latex je pak dále zpracováván praním vodou a využíván pro výrobu různých výrobků z kaučuku, jako je uzený kaučuk, světlá krepa či standardní kaučuk. Kaučuk pak může být tvarován do finálních produktů například extruzí nebo vstřikováním disperze do forem. Tvrzení je pak prováděno přímo ve formách při 160°C po dobu několika hodin podle tloušťky materiálu. [2][3][47]

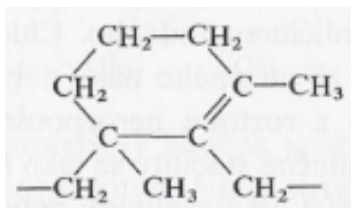


Obrázek 39 Koagulační nádrže a sběr koagulátu

Roztok kaučuku pak může být chlorován za vzniku chlorkaučuku (Obr. 40) s obsahem cca 64% chloru. Ten se používá dále k výrobě antikoročních nátěrových hmot a ke spojování pryže s kovy. Dále vzniká hydrochlorid přírodního kaučuku při uvádění HCl do roztoku kaučuku. Hydrochlorid kaučuku obsahuje asi 30% chloru, jeho roztok se pak používá na výrobu fólií odléváním (na pás nebo nánosem na papír). Tyto fólie jsou pak flexibilní a voděodolné, využívají se pak jako obaly v potravinářství. Další využití má NR v takzvaných thermoprenech, které se vyrábějí působením například kyseliny sírové (a jiných činidel). Thermopreny jsou cyklické a podle použití činidla vznikají různé deriváty cyklizovaného kaučuku (Obr. 41). Ty se poté používají jako impregnační hmoty, nátěrové hmoty nebo přímo k tváření na výsledný produkt (za zvýšených teplot). Dalším zástupcem využití jsou pak roubované kopolymery s polymethylmethakrylátem. Takové kopolymery jsou samotužující a jsou to elastomery, jsou snadno zpracovatelné. Přírodní kaučuk se pak také často vulkanizuje pro zlepšení elastických vlastností a mechanické odolnosti. Během tohoto procesu je kaučuk zahříván spolu s vulkanizačním činidlem (síra, peroxid či bisfenol) za tvorby disulfidických můstků a zesílením polymeru. Ke směsi se přidávají saze pro ještě větší efekt odolnosti. [2][3]



Obrázek 40 Chlorkaučuk



Obrázek 41 Cyklizovaný kaučuk

Gutaperča se pak pro své vlastnosti příliš nevyužívá pro další zpracování v oblasti zpracování polymerů, spíše se rovnou spotřebovává přímo na produkty (popsáno v další kapitole). Jediné využití v oblasti zpracování polymerů má gutaperča při působení chlorovodíku, obdobně jako NR, kde se poté hydrochlorid gutaperči používá jako impregnace. [2]

3.2 Celulóza

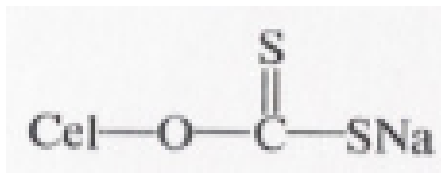
Existují dva způsoby pro získávání celulózy (v podobě buničiny) přímo ze dřeva (sulfátový a sulfitový). Dřevo je prvně třeba zbavit kůry, poté se naseká na tzv. štěpky (2x2x0,4 cm ve formátu šířkaXvýškaXtloušťka). Štěpky se pak vaří v tlakových nádobách, vzniklá buničina (síť celulózy) se pak zbavuje výluhů na pracích filtrech. Buničina se pak odvodňuje a suší. Při sulfátovém způsobu jsou štěpky vařeny ve směsi hydroxidu sodného, sulfidu sodného a uhličitanu sodného (během varu se pak přilévá síran sodný). Celulóza z této metody je tmavší, pevnější a hůře bělitelná (důležité pro papírenský průmysl). Během sulfitového způsobu jsou štěpky vařeny s takzvanou varnou kyselinou, ta se skládá ze síranu vápenatého, vody, oxidu uhličitého a je sycena oxidem siřičitým. Celulóza se poté propírá vodou a následně suší. [3][48]

Díky silným mezimolekulovým vazbám je celulóza téměř nerozpustná, je tedy potřeba ji chemicky přeměnit na rozpustnou a poté zpracovávat. Taková rozpustná forma se nazývá regenerovaná celulóza. Ta se pak používá na výrobu vláken (viskóza) nebo fólií (celofán). [3]

Vlákna viskózy se vyrábí následovně. V prvním kroku je třeba převést a zpracovat celulózu na tzv. alkaliceľulózu, a to působením hydroxidu sodného. Alkaliceľulóza je poté lisována pro zbavení se zbytků hydroxidu a odpadů. Výlisek je poté ponechán zrát po dobu 15-60 hodin při pokojové teplotě. Přitom se snižuje polymerační stupeň (pro snížení viskozity) díky oxidaci v alkalickém prostředí. Dalším stupněm je pak xanthogenace. Výlisek je převáděn na xanthogenát celulózy (Obr. 42) pomocí sirouhliku. Xanthogenát je pak rozpustný v hydroxidu sodném za tvorby viskózy. Viskóza je pak několikrát filtrována na kalolisech a pak se odvodušňuje. Následuje zvláknování (protlačování viskózy skrz jemné

otvůrky do zvlákňovací lázně, složené z kyseliny sírové a síranů). Získaná vlákna se pak propírají a dále zpracovávají. [3]

Viskóзовé fólie jsou pak vyráběny obdobně. Rozdíly jsou v dobách zrání výlisku a ve vyšší koncentraci viskózy. Místo jemných otvůrků je pak viskóza protlačována do zvlákňovací lázně skrze štěrbinu. Je navíc používáno změkčovadlo. [3]



Obrázek 42 Xanthogenát celulózy

3.3 Škrob

Škrob je extrahován ze semínek, kořenů a hlíz rostlin. Suroviny jsou promyty, následně jsou rozmělněny v mlýnech či rotačních struhadlech. Buněčné stěny rostlinných buněk jsou narušeny, a tudíž se uvolní škrob. Šťávy ze surovin jsou pak odstraněny filtračním zařízením. V dužině je stále uchován škrob. Dužina je pak přesunuta k extrakčnímu zařízení pro izolaci škrobu. Dužina je v těchto zařízeních promývána silným proudem vody pro uvolnění škrobu. Získává se tak takzvané surové škrobové mléko, které je však kontaminované zbytky dužin. Surové škrobové mléko je pak přefiltrováno a prohnáno hydrocyklony v sériovém řazení. Filtrované mléko je pak promyto kyselinou siřičitou, aby se deaktivovaly enzymy, díky kterým mléko tmavne až černá. Takové mléko obsahuje 38% škrobu. Vysoušení škrobového mléka pak probíhá bez působení vysokých teplot (jinak hrozí želatinace škrobu – po narušení škrobových zrn). Provádí se prvně filtrací v rotačních bubnech, poté se suší pneumaticky při 160°C. Vysušený škrob obsahuje asi 21% vody. [2][49]

Polymerní význam má pak škrob při výrobě adhesiv (Obr. 43). K surovému škrobu je přidáván hydroxid sodný a tetraboritan sodný. Část škrobu je želatinována, aby se zabránilo sedimentaci. Takové lepidlo se používá na lepení kartonu, kde se nanáší na vroubkovaný list, který je pak přitlačen k plochému. Dalším polymerním využitím je pak výroba takzvaných balících buráků (výplně volného místa v balíčku při odesílání) (Obr. 44). Škrob na takové výplně pochází hlavně z kukuřice a je alternativou polystyrenových výplní. Výplň ze škrobu je biorozložitelná a nemá elektrostatický náboj. Škrob je smíchán s nadouvadly a následně extrudován do podoby malého válečku. Nově je také velké využití škrobu výroba bioplastů. Jsou to biorozložitelné a environmentálně nezávadné. Jako změkčovadla se ke škrobu přidávají glycerol, glykol nebo sorbitol, pak lze upravený škrob zpracovávat termoplasticky. Podíl aditiv pak určuje výsledné vlastnosti. Ke zpracování jsou pak používány běžné metody pro zpracování termoplastů, například extruze, vstřikování do lisů, vyfukování či odlévání v suspenzi. Škrobový bioplast se například vstříkuje pro výrobu příborů (Obr. 45). [50][51]



Obrázek 43 Škrobové lepidlo



Obrázek 44 Výplně balíčků ze škrobu



Obrázek 45 Příbor ze škrobového termoplastu

3.4 Kolagen

Kolagen je převážně extrahován pomocí dvou metod. První je chemická cesta, druhou je enzymatická cesta. Zprvu je před oběma metodami nutné suroviny očistit a separovat tkáň obsahující kolagen od tkání neobsahujících kolagen. Poté jsou tkáň nasekány na menší kousky pro usnadnění extrakce. [52]

Chemická extrakce je prováděna pomocí kyselin (konkrétně 0,5 M kyselina octová či HCl). Směs surovin a kyseliny se udržuje při 4°C po dobu až dvou dnů. Kolagen, rozpuštěný v kyselině, se následně regeneruje filtrací, srážením a promýváním. Enzymatická extrakce je prováděna pomocí enzymu pepsin, trypsin a papain podle výchozí suroviny. Tato cesta se kombinuje s chemickou cestou pro maximalizaci výtěžku. Tato cesta funguje tak, že enzym napomáhá rozpustnosti kolagenu v kyselinách, zároveň enzym neinteraguje s helixovou strukturou kolagenu. Výsledný výluh je obdobně regenerován, promýván a přesrážen pro získání čistého kolagenu. [52][53]

Polymerní využití je pak převážně v oblasti adhesiv. Kolagen sám o sobě je dobrým termoplastickým adhesivem, v moderní době se ke kolagenu přidávají aditiva pro lepší

vlastnosti. Zajímavým využitím je pak také lepidlo z želatiny (želatinovaný kolagen) želatina-resorcinol-formaldehyd, které je jako netoxické adhesivum používáno v medicíně. Dalším využitím v oblasti zpracování polymerů jsou pak kolagenové obaly na uzeniny. Ty jsou vyráběny válcováním nebo extruzí (Obr. 46). [54]



Obrázek 46 Uzenina a kolagenový extrudovaný obal

3.5 Keratin

Keratin je extrahován převážně takzvanou tradiční metodou, jsou však vyvíjeny i laboratorní metody. Uvedu zde však jen osvědčenou tradiční metodu. Prvně je potřeba separovat suroviny s keratinem od surovin bez keratinu. Suroviny je třeba důkladně promýt vodou, následně jsou louhovány v etheru po dobu jednoho dne pro důkladnější očištění. Poté jsou suroviny rozpouštěny v sulfidu sodném při 30°C po dobu 6 hodin za stálého míchání. Roztok je pak přefiltrován a centrifugován. Usazený kal je pak srážen síranem amonným, sraženina je pak opět centrifugována. Výsledná sraženina je pak promývána deionizovanou vodou. [55]

Dalším způsobem je pak hydrolyzace ovčí vlny, tím se však získává hydrolyzovaný keratin. Ten se pak využívá v kosmetice. Keratin pak nemá další významné využití v oblasti polymerní. [55]

3.6 Fibroin, sericin a spidroin

Tyto tři proteiny sloučím dohromady, jsou všechny totiž součástí živočišných vláken. Tyto proteiny nejsou extrahovány jako samotné, nýbrž extrahovány jako vlákna. Proto uvedu získávání a zpracovávání vláken.

Vlákna fibroinu a sericinu jsou hedvábná. Hedvábí je produkt larvy bource morušového při kuklení (Obr. 47). Vše začíná nakladením vajíček samičkou. Ta klade 300-500 vajíček, ze kterých se se líhnou larvy. Larvy jsou krmeny listy stromu morušovníku. Larvy bource prochází čtyřmi svleky, než zakuklí. Vlákno se stává pevným při styku se vzduchem, protože sericin, jakožto adhesivní obal vláken fibroinu, se vytvrzuje. Kokony jsou pak povařeny ve vodě kvůli odstranění sericinu z vláken fibroinu. V povařených kokonech je pak třeba najít začátek vlákna kartáčováním. Vlákno fibroinu se následně navíjí na válce, vlákna se pak předou do příze, která je dále využívána (především v textilním průmyslu). V polymerním průmyslu pak využití téměř nemá. [56]



Obrázek 47 Larva bource na listu morušovníku, tvořící kokon

Pavoučí vlákno je pak elastičtější a pevnější než hedvábí. Pavouk syntetizuje pavoučí vlákno tvořené spidroinem přímo ve svých snovacích žlázách v zadní části abdomenu. Ve žlázách je přímo syntetizováno vlákno, spinneretami (výrůstky na zadní části abdomenu, které spolupracují se snovacími žlázkami) pak pavouk natahuje a distribuuje vlákno (Obr. 48). Ve žláze dochází nejprve k tvorbě micel spidroinu. Ty jsou poté stlačeny a vedeny úzkým kanálkem, kde se orientují jednotlivá vlákna proteinu a zároveň se spojují. Následně dochází k výměně iontů a dehydrataci, což vede k přípravě na tvrzení. Díky smykovému tření a napínání dochází k fázové změně na krystalickou fázi polymeru. Vlákna jsou poté vytažena z abdomenu a napínána dle potřeby. Pavoučí vlákno se sbírá buď přímo od chovných pavouků, nebo laboratorně, synteticky. [57]



Obrázek 48 Pavouk, který snová vlákno

Vzhledem k dokonalosti a hotovosti pavoučího vlákna se již dále neupravuje. Pro polymerní průmysl je tedy nevýrazné. Používá se jako hotový materiál.

3.7 Kasein

Principem extrakce kaseinu z mléka je jednoduché srážení kyselinami. Základem je úprava pH mléka na 4,6 pro dosažení isoelektrického bodu, kdy se kasein začíná srážet. Sráží se pouze kasein, který ale ve sraženině občas uzavře tuky (také přítomné v mléce). Sraženina se odfiltruje a několikrát promyje ethanolem a etherem. Následně se vysrážený a promytý kasein vysušuje. [58]

středu, kam je natlučen žlábek, který svádí pryskyřici do nádoby. Takto získaná pryskyřice je připravena k přímému použití. [17]

Pryskyřice má valné využití v nátěrových hmotách. Pro laky je pryskyřice rozpouštěna v ethanolu, terpentínu, nebo v petroleji. Glazury jsou pak sestávány převážně z vosků. Pryskyřice některých stromů vosky obsahují (*Euphorbia antisiphilitica* a *Copernicia prunifera*). Ty jsou pak využívány pro vrchní nátěr, glazuru. Pryskyřice pak už nemají další významné využití v poli polymerním. [17]

3.9 Lignin

Lignin je vedlejším produktem při zpracovávání celulózy. Dá se také extrahovat z biomasy stromů. Například kyselinou mravenčí ve směsi s kyselinou octovou. Biomasa je prvně parně čištěna, poté je k ní přilita směs kyselin. Směs biomasy a kyselin je ponechána varu po dobu dvou hodin, poté je směs ochlazená na okolní teplotu. Následně je směs přefiltrována a promyta horkou vodou. Filtrát je pak rozpuštěn v kyselině mravenčí, kde je lignin vysrážen destilovanou vodou. Sediment je přefiltrován a promyt destilovanou vodou, následně vysušen. [60]

Nejdůležitější úlohou ligninu na poli polymerním je jeho spalování za doručování energie během zpracování celulózy. V dnešní době se vedou výzkumy na zpracování ligninu jako biopaliva. [61]

3.10 Šelak

Šelak je získáván přímo z větví stromů, kde hnízdí hmyz *Kerria lacca*. Je seškrábán z kůry včetně kůry, larev a samic hmyzu. Šelak je vlastně strávená míza ze stromu. Surový šelak je pak filtrován za ohřevu v rukávových filtrech. Přefiltrovaný šelak je pak vysušen ve tvaru tabulek, které jsou pak nalámány a případně prodávány. Odlomky šelaku se pak drtí na prášek a rozpouští se v ethylalkoholu. Šelak pak také obsahuje vosky, asi 3-5%. ty se pak musí odstranit, pokud se šelak použije jako základová nátěrová hmota a přijde na vrch ještě další vrstva (kvůli adhezi). [46]

Šelak je pro jeho vlastnosti využíván jako nátěrová hmota, konkrétně pro lesk. Pro takzvané francouzské leštění je použit šelak rozpuštěný v denaturovaném ethanolu. Šelak je tak používán převážně jako leštidlo. Dalším využitím je pak tvorba kompozitního materiálu na výrobu brusných kotoučů. Šelak je za horka smíchán se sádrovým práškem a brusným médiem (korundem nebo oxidem hlinitým) a následně odlit ve formě do požadovaného tvaru. Poté už nemá šelak další významné využití v souvislosti se zpracováním polymerů. [62]

4. Použití přírodních polymerů a jejich aplikace v současné době

V této kapitole uvedu použití jednotlivých polymerů, uvedených výše, v současné době. Přírodní polymery mají rozmanitá použití, většinou však jako nátěrové hmoty, v medicíně, textilním průmyslu či v průmyslu potravinářském.

4.1 Přírodní kaučuk

Nezpracovaný kaučuk se dá využít jako tmel, adhesivum či jako izolant. Značné použití má NR také v hadicích, vzduchových hadicích a balóncích (pro nepropustnost plynů), jako kola a kolečka (především vulkanizovaný kaučuk), jako absorbery vibrací a nárazů. Pro nepropustnost kapalin je pak kaučuk využíván pro různé aplikace, kde je třeba nepropustnost vody či jiných kapalin, těmi jsou speciální impregnační vložky, pláštěnky, potapěčské oblečení (dnes spíše nahrazeno syntetickým neoprenem) a ochranné pomůcky. Ochranné pomůcky jsou pak vyráběny z kaučuku a jeho derivátů i díky elektrické nevodivosti. [2][3]

4.2 Gutaperča

Gutaperča se v dnešní době využívá nejvíce v medicíně, a to konkrétně v dentistice. Gutaperča je tvarována a tvrzena do jakýchsi tyčinek, které se pak používají k ucpání obnažených kanálků na krčku zubu, případně k ucpání dutin v kořenu zubu po vrtacích operacích. Díky biokompatibilitě, inertnosti a pevnosti se tak gutaperča stala oblíbenou pomůckou zubařů. Do těchto tyčinek je ještě přimícháván oxid zinečnatý pro snížení štěpivosti, pak je také přimícháván síran barnatý, díky kterému jsou pak takové implantáty vidět na rentgenových snímcích. [63]



Obrázek 51 Zubařská tyčinka z gutaperči

4.3 Celulóza

Celulóza má největší využití právě v papírenském průmyslu. Papír se skládá převážně z celulózy s malým obsahem ligninu. Podle poměru celulóza/lignin vypadá výsledný papír – bílý klasický papír má největší obsah celulózy, novinový papír má menší obsah celulózy a zvýšený obsah ligninu, karton pak obsahuje značné množství ligninu. Celulóza je také obsažena v bavlně (z 90%), ve lnu, v jutě či v sisalu. Tato vlákna se natahují, spřádají do přízí a ty jsou pak využívány v textilním průmyslu. Mikrokrystalická celulóza je pak využívána jako plnivo ve farmakologických tabletách, prášková celulóza je pak využívána jako emulgátor, stabilizátor, zahušťovadlo. Celulóza má také aplikace ve stavebnictví. Recyklovaný papír se v kombinaci s kyselinou boritou používá jako izolace budov s prvky retardačními pro požár. [64]

4.4 Škrob

Škrob je hojně využíván v potravinářském průmyslu a v průmyslu textilním. V potravinářství se škrob používá jako zahušťovadlo a stabilizátor, na výrobu těstovin a jako pojivo. Jako pojivo se pak škrob využívá i ve farmaceutických tabletách. Škrob v textilním průmyslu se používá ve směsi s vodou ke škrobení oblečení a textilií (pro zpevnění látky a jako ochrana textilií před špínou a potem – špína a pot se váží spíše na škrob, než na vlákna). Škrob má taktéž velké využití jako adhesivum či lepidlo. Škrob je taktéž využíván jako pudr v kosmetice. Kukuřičný škrob je pak odbouráván až na glukózu, která je přeměňována na ethanolové biopalivo. [2][65]

4.5 Kolagen

Kolagen má jednoznačně největší uplatnění v medicíně. Je to biogenní látka, která napomáhá hojení ran a slouží k jiným účelům. V kardiovaskulární medicíně je kolagen používán pro zpevnění srdečních chlopní. V kosmetické medicíně pro léčbu popálenin či jako plnivo nedokonalostí pokožky (vrásky, jizvy). V medicíně je pak také využíván pro hojení zlomenin kostí roubováním. Dále je používán při transplantaci kůže po popáleninách. Kolagen pak tvoří želatinu, která se používá v potravinářství. [66][67][68]

4.6 Keratin

Keratin jako takový je využíván především v kosmetice, konkrétně pak ve vlasové. Používá se v hydratované formě jako šampony, tonika, kondicionéry a různé vlasové masky. Keratin je pak obsažen například v ovčí vlně, která už má širší použití. Vlna se sklízí stříháním z ovcí, je promyta, natahována, spřádána do přízí, které jsou pak aplikovány v textilním průmyslu. Fibroin, sericin a spidroin taktéž patří do skupiny keratinů, jejich použití je však popsáno samostatně. [69]

4.7 Fibroin, sericin, spidroin

Použití těchto proteinů, přesněji tedy spíše vláken z těchto proteinů, bylo již popsáno v kapitole 3.6. Jedná se převážně o textilní průmysl, uvedu zde však ještě další využití. Hedvábí je pak například aplikováno i při čalounění, kde jsou tvořeny luxusní popotávané vzory. Hedvábí se pak využívá i na koberce a tapisérie. Hedvábí je pak částečně využíváno v těžkém průmyslu na výrobu padáků či brašen na střelný prach. Hedvábí pak našlo využití i v medicíně, kde je využíváno jako nit při zašívání ran, sericin je využíván jako neabsorbující pojivo taktéž při zašívání ran, z hedvábí jsou vyšívány speciální textilie pro léčbu ekzému. Pavoučí vlákno pak vzbudilo v moderní době největší vzruch v armádním průmyslu, kde se snaží pavoučí vlákno vyvinout v neprůstřelné oblečení. Syntetické pavoučí vlákno je pak používáno obdobně jako kolagen pro hojení ran a popálenin. [70][71][72]

4.8 Kasein

Kasein má nejširší využití v potravinářském průmyslu, protože je obsažen v mléce. Dá se tedy říct, že každý mléčný výrobek je vlastně i aplikace kaseinu. Dále je kasein také obsažen v proteinových suplementech. Deriváty kaseinu jsou pak také aplikovány v dentistice, kde se využívají pro remineralizaci zubů. [73]

4.9 Přírodní pryskyřice

Aplikace pryskyřic v rámci nátěrových hmot byly popsány v kapitole 3.8. Pryskyřice jsou pak také využívány jako výchozí látky pro organické syntézy. Vyrábí se z nich taktéž parfémy (díky aromatickým terpenům) a různá kadidla. V Řecku se pak používá pryskyřice ze stromu Aleppo v potravinářství, konkrétně pro výrobu vína Retsina obohaceného chutí pryskyřice. Vytvrzené přírodní pryskyřice se pak používají převážně ve šperkařství, případně jako adhesiva či leštidla. Měkké vytvrzené pryskyřice jsou pak používány jako aromatická terapie (při doutnání uvolňují specifickou vůni). [43]

4.10 Lignin

Největším uplatněním ligninu je papírenský průmysl. Lignin je i přes snahu jej odstranit od celulózy stále v malém množství přítomen. Jeho koncentrace v papíru pak ovlivňuje výsledné vlastnosti (viz kapitola 4.3). Lignin je pak zodpovědný zažloutnutí papíru se stářím (kvůli degradaci). Deriváty ligninu mají pak také uplatnění. Například lignosulfáty, získané při delignifikaci celulózy sulfitovým způsobem, jsou používány jako disperganty, smáčedla, stabilizátory emulzí či sekvestranty v čištění odpadních vod. Odpadní lignin z papírenského průmyslu je pak spalován a energie je využita opět v papírenství. Zároveň jsou vedeny výzkumy na využití ligninu pro výrobu biopaliv. [44][45][60]

4.11 Šelak

Hlavní aplikace šelaku jsou opět popsány v předchozí kapitole (kapitola 3.10). Jsou jimi nátěrové hmoty – laky, glazury, základní nátěry. Šelak je pak v maloobjemovém měřítku používán v dalších odvětvích. Například v zubařství je používán k výrobě náhrad chrupů (jako pojivo). Je používán jako impregnační činidlo v roztoku s amoniakem, které se používá na impregnaci klobouků. Vcelku velké uplatnění má pak šelak v pastech na mouchy a létavý hmyz, kde je používán jako lepidlo v 75% roztoku s ethylalkoholem. Další aplikací je pak pyrotechnika, kde se používá šelak jako plnivo, ale i jako nízkoteplotní palivo pro tvorbu modrých a zelených barev výbuchu. Šelak se pak používá jako adhesivum v lučištnictví, kde se hroty šípů lepí k dřevěné tyčce právě šelakem. [74]

5. Závěr

V této práci bylo ukázáno, že přírodním polymerům ještě zdaleka neodzvonoilo a mají stále široké uplatnění. Medicína je velké odvětví, kde budou přírodní polymery ještě hodně figurovat. Již nyní jsou polymery v medicíně vyhledávanou biodegradabilní složkou, jsou dostupné a obnovitelné. Dalším potenciálem jsou pak biopaliva. Celulóza a lignin jsou významnými zdroji ethanolu, který je pak využíván jako právě biopalivo. Lignin má navíc přidanou hodnotu v tom, že je jako odpadní látka ještě recyklovatelný na energii v papírenském průmyslu. V nynější době, kdy se vlády a podniky uchylují k cestě spříznění s přírodou a ekologií jsou pak přírodní polymery vhodnou alternativou polymerů syntetických. Jsou prováděny neustálé výzkumy a studie na možnosti využití a zpracování přírodních polymerů a je jen otázkou času, než nějaký vědec přijde s převratným objevem, třeba s přírodní obnovitelnou náhradou paliv.

Zdroje

1. Seifalian, A.; de Mel, A.; Kalaskar, D. M. *Nanomedicine* 2014 [kapitola 11: *Designing Polymeric Nanoparticles for Targeted Drug Delivery System* (Selvakumaran, S.; Muhamad, I. I.; Lazim, N. A. M.)], str. 288-312
2. Ducháček, V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití* 2006, 2. vydání, str. 56-64
3. Mleziva, J.; Šňupárek, J. *Polymery* 2000, 2. vydání
4. *PubChem.com*, cit. 15.6.2021, dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6557>
5. Emory, D. K.; Porterfield, K. M. *Encyclopedia of American Indian Contributions to the World: 15,000 Years of Inventions and Innovations*. Infobase Publishing 2009
6. Tully, J. *The Devil's Milk: A Social History of Rubber* 2011
7. *bouncing-balls.com*, cit. 15.6.2021, dostupné z: http://www.bouncing-balls.com/timeline/people/nr_condamine.htm
8. *atlantic-cable.com*, cit. 15.6.2021, dostupné z: <https://atlantic-cable.com/Article/GuttaPercha/>
9. Young, R. *Cellulose structure modification and hydrolysis* 1986
10. Brongniart and Guillemin, et al. *Annales des sciences naturelles* 1839, 2 (11), str. 21-31
11. Revedin, A.; Aranguren, B.; Becattini, R.; Longo, L.; Marconi, E.; Lippi, M. M.; Skakun, N.; Sinitsyn, A.; et al. *Thirty thousand-year-old evidence of plant food processing v Proceedings of the National Academy of Sciences* 2010, 107 (44), str. 18815–18819
12. Pliny Starší, *Naturalis Historiae* 1669, kniha osmá, kapitoly 17 a 26
13. *Aminokyseliny, peptidy, bílkoviny*, cit. 15.6.2021, dostupné z: <https://web.vscht.cz/~dolezala/CHPS/02%20B%c3%adlkoviny.pdf>
14. Hartley, H. *Origin of the Word Protein v Nature* 1951, 168 (4267), str. 244
15. Moravcová, J.; Drašar, P.; Lapčík, O. *Biologicky aktivní přírodní látky* 2006, sešit 1, str. 108
16. Langenheim, J. *Plant Resins: Chemistry, evolution, ecology and ethnobotany* 2003
17. Fiebach, K.; Grimm, D. *Resins, Natural v Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2000
18. Lebo, S. E. Jr.; Gargulak, J. D.; McNally, T. J. *Lignin v Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 2001
19. Boerjan, W.; Ralph, J.; Baucher, M. *Lignin biosynthesis* 2001, 54 (1), str. 519-549
20. de Candolle, M.A.P. *Theorie Elementaire de la Botanique ou Exposition des Principes de la Classification Naturelle et de l'Art de Decrire et d'Etudier les Vegetaux* 1813, str. 417

21. Derrick, M. R.; Stulik, D. C.; Landry, J. M.; Bouffard, S. P. *Furniture finish layer identification by infrared linear mapping microspectroscopy* v *JAIC (Journal of the American Institute of Conservation)* 1992, 31 (2, článek 6), str. 225-236
22. Woods, C. *The Nature and Treatment of Wax and Shellac Seals* v *Journal of the Society of Archivists* 1992, 15 (2), str. 203-214
23. Merrifield, M. *Original Treatises on the Art of Painting*. Mineola 1849
24. Baker, C. S. L.; Fulton, W. S. *Rubber, Natural* v *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 2000
25. Sharma, B. K. *Industrial Chemistry* 1991, str. 1117
26. Brigham, Ch. *Biopolymers: Biodegradable Alternatives to Traditional Plastics* v *Green Chemistry: An Inclusive Approach* 2018, str. 753-770
27. Kögel-Knabner, I.; Amelung, W. *Dynamics, Chemistry, and Preservation of Organic Matter in Soils* v *Treatise on Geochemistry* 2014, 2 (12), str. 157-215
28. Perez, L. A. B.; Agama-Acevedo, E. *Starch* v *Starch-Based Materials in Food Packaging* 2017, str. 1-18
29. Brown, W. H.; Poon, T. *Introduction to organic chemistry* 2005, 3. vydání
30. Zobel, H. F. *Molecules to granules: a comprehensive starch review* v *Starch/Starke* 1988, 40 (2), str. 44-50
31. Sikorski, Z. E. *Chemical and Functional Properties of Food Proteins* v *Boca Raton, Florida: CRC Press* 2001, str. 242
32. Bogue, R. H. *Conditions Affecting the Hydrolysis of Collagen to Gelatin* v *Industrial and Engineering Chemistry* 1923, 15 (11), str. 1154–1159
33. Parvizi, J.; Kim, G. K. *Collagen* v *High Yield Orthopaedics* 2010, str. 107-109
34. Varma, K.; Gopi, S. *Biopolymers and their role in medicinal and pharmaceutical applications* v *Biopolymers and their Industrial Applications* 2021, str. 175-191
35. Fraser, R. D. B. *Keratins: Their composition, structure and biosynthesis* v *Bannerstone House: Charles C Thomas* 1972, str. 3-6
36. Wang, B. *Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration* v *Progress in Materials Science* 2016, 76, str. 229–318
37. Nasoori, A. *Formation, structure, and function of extra-skeletal bones in mammals* v *Biological Reviews* 2020, 95 (4), str. 986–1019
38. Hakimi, O.; Knight, D. P.; Vollrath, F.; Vadgama, P. *Spider and mulberry silkworm silks as compatible biomaterials* v *Composites Part B: Engineering* 2007, 38 (3), str. 324–37
39. Padamwar, M. N.; Pawar, A. P. *Silk sericin and its applications: A review* v *Journal of Scientific & Industrial Research* 2004, 63 (4), str. 323–329

40. Askarieh, G.; Hedhammar, M.; Nordling, K.; Saenz, A.; Casals, C.; Rising, A.; Johansson, J.; Knight, S. D. *Self-assembly of spider silk proteins is controlled by a pH-sensitive relay* v *Nature* 2010, 465 (7295), str. 236–238
41. Thorn, D. C.; Ecroyd, H.; Carver, J. A. *Polymorphism in Casein Protein Aggregation and Amyloid Fibril Formation* v *Bio-nanoimaging* 2014, str. 323-331
42. Hendricks, G. M.; Guo, M. R. *Bioactive components in human milk* v *Human Milk Biochemistry and Infant Formula Manufacturing Technology* 2021, 2. vydání, str. 61-80
43. Bhojvaid, P. P.; Chaudhari, D. C. *NON-WOOD PRODUCTS – Resins, Latex and Palm Oil* v *Encyclopedia of Forest Sciences* 2004, str. 620-627
44. Calvo-Flores, F. G. *Lignin: A Renewable Raw Material* v *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials* 2020, sešit 5, str. 102-118
45. Wittkowski, R.; Ruther, J.; Drinda, H.; Rafiei-Taghanaki, F. *Formation of smoke flavor compounds by thermal lignin degradation* v *ACS Symposium Series (Flavor Precursors)*, 1992, sešit 490, str. 232-243
46. Baboo, B.; Goswami, D. N. *Processing, Chemistry and Application of Lac* v *New Delhi, India: Chandu Press* 2010, str. 4
47. *Britannica.com*, cit. 15.6.2021, dostupné z: <https://www.britannica.com/science/rubber-chemical-compound/Processing>
48. Prášilová, J.; Kameníček, J. *Výroba papíru*, cit. 15.6.2021, dostupné z: http://ucitelchemie.upol.cz/materialy/vkpch/vyroba_papiru_text_pro_ucitele.pdf
49. Krigel, D. H.; El Halal, S. L. M.; Zavareze, E. de R.; Dias, A. R. G. *Methods for the Extraction of Roots, Tubers, Pulses, Pseudocereals, and Other Unconventional Starches Sources: A Review* v *Starch* 2020, 72 (11-12)
50. *heritagepaper.net*, cit. 17.6.2021, dostupné z: <https://www.heritagepaper.net/pros-and-cons-of-biodegradable-packing-peanuts/>
51. Hongsheng, L.; Fengwei, X.; Long, Y.; Ling, Ch.; Lin, L. *Thermal processing of starch-based polymers* v *Progress in Polymer Science* 2009, 34 (12), str. 1348–1368
52. Karami, A.; Tebyanian, H.; Soufdoost, R. S.; Motavallian, E.; Barkhordari, A.; Nourani, M. R. *Extraction and Characterization of Collagen with Cost-Effective Method from Human Placenta for Biomedical Applications* v *World Journal of Plastic Surgery* 2019, 8 (3), str. 352-358
53. Ahmed, M.; Verma, A. K.; Patel, R. *Collagen extraction and recent biological activities of collagen peptides derived from sea-food waste: A review* v *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 2020, 18. vydání
54. Ennker, I. C.; Ennker, J.; et al. *Formaldehyde-free collagen glue in experimental lung gluing* v *Ann. Thorac. Surg* 1994, 57 (6), str. 1622-1627
55. Cassoni, A. C.; Freixo, R.; Pintado, A. I. E.; Amorim, M.; Pereira, C. D.; Madureira, A. R.; Pintado, M. M. E. *Novel Eco-Friendly Method to Extract Keratin from Hair* v *ACS Sustainable Chemistry Engineering* 2018, 6 (9), str. 12268-12274

56. Bezzina, N. *Silk Production Process v Sense of Nature Research* 2010
57. Kluge, J. A.; Rabotyagova, O.; Leisk, G. G.; Kaplan, D. L. *Spider silks and their applications v Trends Biotechnol* 2008, 26 (5), str. 244–251
58. Trimborn, Ch. *Jewelry Stone Make of Milk v GZ Art+Design* 2004, str. 84-91
59. Irving, H. H. *Irving Crane Papers National* 1937, str. 15-17
60. Watkins, D.; Nuruddin, M.; Hosur, M.; Tcherbi-Narteh, A.; Jeelani, S. *Extraction and characterization of lignin from different biomass resources v Journal of Materials Research and Technology* 2015, 4 (1), str. 26-32
61. Folkedahl, B. Cellulosic ethanol: what to do with the lignin v *Biomass* 2006, str. 37-42
62. Malkin, S.; Guo, Ch. *Grinding Technology: Theory and Applications of Machining With Abrasives v Industrial Press* 2008, str. 5
63. Yee, F. S.; Marlin, J.; Krakow, A. A.; Gron, P. *Three-dimensional obturation of the root canal using injection-molded, thermoplasticized dental gutta-percha v Journal of Endodontics* 1977, 3 (5), str. 168–174
64. Weiner, M. L.; Kotkoskie, L. A. *Excipient Toxicity and Safety v New York: Dekker* 2000, str. 210
65. *Stuck on Starch: A new wood adhesive*, cit. 19.6.2021, dostupné z: <https://agresearchmag.ars.usda.gov/2000/apr/wood>
66. Birbrair, A.; Zhang, T.; Files, D. C.; Mannava, S.; Smith, T.; Wang, Z.; Messi, M. L.; Mintz, A.; Delbono, O. *Type-I pericytes accumulate after tissue injury and produce collagen in an organ-dependent manner v Stem Cell Research & Therapy* 2014, 5 (6), str. 122
67. *Dermal Fillers | The Ageing Skin*, cit. 19.6.2021, dostupné z: <https://pharmaxchange.info/2011/03/the-ageing-skin-part-4e-dermal-fillers/>
68. Cunniffe, G.; O'Brien F. *Collagen scaffolds for orthopedic regenerative medicine v The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 2011, 63 (4), str. 66–73
69. Bragulla, H.H.; Homberger, D.G. *Structure and functions of keratin proteins in simple, stratified, keratinized and cornified epithelia v J Anathomy* 2009, 214 (4), str. 516-559
70. Murthy, H. V. S. *Introduction to Textile Fibres v WPI India* 2018, str. 5-6
71. *Silk Powder or Cartridge Bag Cloth*, cit. 21.6.2021, dostupné z: https://americanhistory.si.edu/collections/search/object/nmah_646357
72. Ricci, G.; Patrizi, A.; Bendandi, B.; Menna, G.; Varotti, E.; Masi, M. *Clinical effectiveness of a silk fabric in the treatment of atopic dermatitis v The British Journal of Dermatology* 2004, 150 (1), str. 127–131
73. Walker, G.; Cai, F.; Shen, P.; et al. *Increased remineralization of tooth enamel by milk containing added casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate v Journal of Dairy Research* 2006, 73 (1), str. 74–78

74. *Shellac gel for insect mounting*, cit. 28.6.2021, dostupné z:
<http://www.nadsdiptera.org/News/FlyTimes/issue18.htm>