

Adheziva na bázi přírodních polymerů

Daniel Holoubek

Bakalářská práce
2018/19



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Daniel Holoubek**
Osobní číslo: **T14339**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Adheziva na bázi přírodních polymerů**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte literární studii o lepidlech na bázi přírodních polymerů. Zaměřte se především na adhesiva připravená z (modifikovaného) škrobu a z bílkovin. Srovnajte vlastnosti těchto adhesiv. Dále zpracujte přehled o současné nabídce těchto typů lepidel na trhu, zejména pro kancelářské a domácí použití.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Petrie, E.M.: Handbook of Adhesives and Sealants. McGraw-Hill Education, 2007.

Pizzi, A.: Handbook of Adhesive Technology. New York: Marcel Dekker, 2003.

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Pavel Mokrejš, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2019

Termín odevzdání bakalářské práce:

17. května 2019

Ve Zlíně dne 25. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na problematiku adheziv, především pak směsí na bázi přírodních polymerů. Používání adhezních materiálů má již dlouhou tradici, neboť první přírodní adheziva byla připravena již několik tisíc let před naším letopočtem. Tvoří velmi různorodou a členitou skupinu látek. Uplatňují se zejména v rámci průmyslu, ale hojnost domácích, konstrukčních a dokonce medicínských aplikací se stále zvyšuje. I přes nedávný intenzivní vývoj syntetických materiálů se stále vyrábí bioadheziva. Suroviny pro jejich výrobu poskytují obnovitelné zdroje rostlinného i živočišného původu. Každý ze zmíněných druhů lepidel má své přednosti, kvůli legislativním regulacím a posilujícímu ekologickým tendencím ale výrobci vyvíjejí stále šetrnější směsi, nebo se navrací k produkci bioadheziv.

Klíčová slova: adheze, vlastnosti lepidel, aplikace, adhezní teorie, testování lepeného spoje, povrchové úpravy adherendů, bioadheziva, živočišné klihy, významní výrobci

ABSTRACT

The bachelor thesis is focused on the tissue of adhesives, especially mixtures based on natural polymers. The use of adhesive materials has a long tradition since the first bioadhesives have been prepared for thousands years BC. They form a very disperse and rugged group of substances. They are mainly used in industry, but the abundance of household, construction and even medical applications is also increasing. In spite of the recent intensive development of synthetic materials, bioadhesives are still being produced. Raw materials used for their manufacture are provided by renewable resources of plant or animal origin. Each of these types of adhesives has its advantages, but producers develop more considerate mixtures or return to production of bioadhesives due to legislative regulations and strengthening ecological tendencies.

Keywords: adhesion, properties of adhesives, applications, adhesion theories, bonded joint testing, surface treatment of adherends, bioadhesives, animal glues, important producers

Rád bych poděkoval panu doc. Ing. Pavlu Mokrejšovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a věnovaný čas. Další poděkování patří mé rodině a přátelům za podporu během sepsání bakalářské práce i mého studia na UTB ve Zlíně.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
CÍLE PRÁCE	11
1 ADHEZIVA PRO PRŮMYSLOVÉ, KANCELÁŘSKÉ A JINÉ APLIKACE	12
1.1 ADHEZE.....	12
1.2 FUNKCE LEPIDEL, VÝHODY A NEVÝHODY JEJICH POUŽÍVÁNÍ.....	12
1.3 ROZDĚLENÍ ADHEZIV A VLASTNOSTI JEDNOTLIVÝCH SKUPIN	13
1.3.1 Dělení podle chemické struktury.....	13
1.3.2 Dělení podle fyzikálních vlastností	14
1.3.3 Dělení podle počtu složek	14
1.3.4 Dělení lepidel podle vlivu kyslíku	14
1.4 VYUŽITÍ ADHEZIV V PRAXI	15
1.4.1 Adheziva pro průmyslové potřeby	15
1.4.1.1 Obalový průmysl.....	15
1.4.1.2 Automobilový a letecký průmysl	16
1.4.1.3 Textilní a kožedělný průmysl.....	17
1.4.1.4 Elektronický průmysl.....	17
1.4.1.5 Další aplikace průmyslového charakteru	17
1.4.2 Adheziva pro domácnost a konstrukční účely.....	18
1.4.3 Adheziva pro medicínské a dentální účely.....	18
1.5 SHRnutí KAPITOLY	20
2 ADHEZIVA NA BÁZI PŘÍRODNÍCH POLYMERŮ	21
2.1 HISTORICKÝ VÝVOJ ADHEZIV	21
2.2 PŘÍRODNÍ POLYMERY	22
2.3 DOPADY NA ZDRAVÍ A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ.....	23
2.4 PRINCIPY ADHEZE.....	24
2.4.1 Mechanická teorie	24
2.4.2 Elektrostatická teorie.....	25
2.4.3 Difúzní teorie	25
2.4.4 Teorie zvlhčování.....	25
2.4.5 Teorie chemických vazeb.....	26
2.4.6 Teorie slabé hraniční vrstvy	26
2.5 VÝROBA ADHEZIV	27
2.6 SKLADOVÁNÍ A JEHO VLIV NA ŽIVOTNOST ADHEZIV	28
2.7 TESTOVACÍ METODY.....	28
2.7.1 Mechanické testy.....	28
2.7.2 Tepelná odolnost	30
2.7.3 Odolnost vůči prostředí a vodě.....	30

2.8	POVRCHOVÉ ÚPRAVY MATERIÁLŮ	30
2.9	METODY APLIKACE LEPIDEL	33
2.10	SELHÁNÍ LEPENÉHO SPOJE	35
2.11	PŘEHLED ADHEZIV NA BÁZI PŘÍRODNÍCH POLYMERŮ	36
2.11.1	Adheziva na bázi škrobu a jeho modifikovaných forem	36
2.11.1.1	Základní fakta o škrobu	36
2.11.1.2	Aplikace adheziv na bázi škrobu a jeho modifikovaných forem	38
2.11.2	Adheziva na bázi jiných polysacharidů	40
2.11.2.1	Adheziva na bázi chitosanu	40
2.11.2.2	Adheziva na bázi celulózy	40
2.11.2.3	Produkty mikroorganismů	42
2.11.2.4	Adheziva na bázi modifikované arabské gumy	42
2.11.3	Adheziva na bázi proteinů	42
2.11.3.1	Adheziva na bázi kolagenu	43
2.11.3.2	Adheziva na bázi glutenu	46
2.11.3.3	Adheziva na bázi modifikovaného syrovátkového proteinu	46
2.11.3.4	Adheziva na bázi sójového proteinu	47
2.11.4	Adheziva na bázi jiných přírodních sloučenin	47
2.11.4.1	Pryskyřičná adheziva na bázi fenolů	47
2.11.4.2	Adheziva na bázi přírodního kaučuku	48
2.11.4.3	Adheziva na bázi terpenových pryskyřic	48
2.12	SHRNUTÍ KAPITOLY	49
3	SOUČASNÁ SITUACE NA TRHU A VÝROBCI LEPIDEL.....	51
3.1	ODHAD POPTÁVKY PO ADHEZIVNÍCH MATERIÁLECH NAPŘÍČ SVĚTADÍLY	51
3.2	TRH S BIOADHEZIVY	52
3.3	PŘEHLED VÝZNAMNÝCH VÝROBCŮ ADHEZIV	52
3.3.1	Kores Europe s.r.o.	52
3.3.2	Henkel	53
3.3.3	Druchema	53
3.3.4	Lyckeby Amylex, a.s.	54
3.3.5	Vatlach s.r.o.	54
3.3.6	Mitol	54
3.3.7	Prefa-Komposit, a.s.	54
3.3.8	HAR Adhesive Technologies	55
3.3.9	BioAdhesive Alliance Inc. a CryoLife Inc.	55
4	ZÁVĚR	56
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	58
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	64
	SEZNAM OBRÁZKŮ	65
	SEZNAM PŘÍLOH.....	66

ÚVOD

Existují mnohé činnosti náležící do oblasti průmyslových odvětví (obalové, elektronické, stavební, dřevozpracující, textilní aj.), běžných spotřebitelských a zájmových aktivit (kancelářské účely, instalace tapet atd.) i medicíny, které vyžadují připevňování vybraných předmětů na místo určení nebo spojování různých komponent k sobě navzájem. Jedním z možných řešení je využití mechanických technik (svařování, šroubování, využití hmoždinek), ale existuje snazší, a v mnohém také výhodnější způsob. Nazývá se lepení. Lepidla a různá jiná adheziva jako tmely jsou snadno dostupná, práce s nimi mnohdy šetří čas i finance a výsledný efekt mnohdy překoná výše uvedené metody.

Adheziva se dělí do skupin podle mnoha kritérií, v tom nejobecnějším smyslu rozlišujeme lepidla přírodní (jejichž základní surovinou se stala některá z přírodních látek) a syntetická (základní složka vznikla chemickou reakcí v průmyslově řízených podmínkách). Oba druhy nabízejí jisté výhody, vynikají v určitých směrech díky specifickým a jedinečným vlastnostem, na druhou stranu se v mnohém se podobají. Jedná se např. o principy vytváření spojů, aplikace i oblasti využití. Co však nelze opomenout je skutečnost, že syntetická adheziva obsahují více škodlivých látek (rozpouštědla, monomery pro polymeraci základních složek a jiné sloučeniny) než bioadheziva. Práce je soustředěna zejména na lepidla na bázi přírodních polymerů, jejich druhy, funkční mechanismy, zpracovatelské postupy (tzn. získávání surovin, formulace lepivých směsí i modifikační úpravy, techniky nanášení na lepené povrchy a podobně) a sféry jejich nejčastějšího využití. Chemické, fyzikální a v poslední době i enzymatické modifikace se provádějí proto, aby mohla (nejen) přírodní lepidla řádně plnit své funkce. K tomu však napomáhají i povrchové úpravy samotných lepených povrchů, jímž se bude podrobněji věnovat jedna z podkapitol.

Vývoj adheziv v současnosti stále pokračuje, aby naplnil všechna očekávání spotřebitelů. Situaci na trhu s adhezivy a přehled významných výrobců udává závěrečná třetí kapitola. V poslední době je snad ve všech oblastech života patrný trend silícího ekologického smýšlení lidské populace a v souvislosti s tím se stále častěji objevuje pojem bioadheziv jejichž negativní vlivy na životní prostředí i zdraví člověka je možné značně redukovat (v ideálním případě eliminovat).

Cíle práce

Bakalářská práce se zaměřuje na adheziva právě z důvodu jejich užitečnosti a stále narůstající poptávce napříč různými průmyslovými, domácími, kancelářskými i jinými aplikacemi.

Cíle práce byly definovány níže uvedeným způsobem:

- I. Definovat základní pojmy adheze a adheziva
- II. Informovat o výrobě, využití i testování kvality adheziv
- III. Definovat výhody a nevýhody lepení
- IV. Vypracovat rešerši o využití různých typů adheziv
- V. Zmapovat využití adheziv na bázi přírodních polymerů
- VI. Uvést největší současné výrobce adheziv a prozkoumat aktuální nabídku adheziv na trhu

1 ADHEZIVA PRO PRŮMYSLOVÉ, KANCELÁŘSKÉ A JINÉ APLIKACE

1.1 Adheze

Pod pojmem adheze se skrývá přilnavost mezi povrchy, jež pak mohou být odděleny jen při vykonání práce. Tento jev je proto spojen s intermolekulárními silami. Základními předpoklady dobré adheze jsou dokonalost kontaktu mezi materiálem a lepidlem, stejně jako eliminace slabých vrstev a nečistot na jejich rozhraní. Síly působí napříč rozhraním různými mechanismy, jedná se např. o adsorpci, difúzní lepení a mechanické blokování. [1]

1.2 Funkce lepidel, výhody a nevýhody jejich používání

Primární funkcí adheziv je tedy spojování materiálů do pevného celku, k čemuž napomáhá přenos napětí z jednoho členu na druhý. Jednu z výhod použití adheziv pak představuje rovnoměrné rozložení daného napětí a s tím související větší plocha nesoucí stres. Jako další plusovou hodnotu lze uvést schopnost spojovat nejrůznější materiály, a to bez ohledu na jejich tloušťku, tvar či velikost. Druhově rozdílné dvojice je možné snadno slepit po provedení patřičných povrchových úprav. Lepit lze plasty, kovy, pryž, korek, keramiku, či dokonce jejich požadované kombinace. Adhezivní lepení může rovněž poskytovat struktury, které jsou pevnější i navzdory nižší hmotnosti celé sestavy, ale také rychlejší a častokrát i snazší a levnější aplikaci, než v případě mechanického připevnění, kde je účinek soustředěn pouze v oblastech kontaktu materiálu se spojovacími prvky. Velkými klady zůstávají lepení hladkých materiálů bez nutnosti rozrušit jejich povrch a vznik hladkých spár, díky čemuž získávají lepidla i estetickou funkci. Mezi další výhody se řadí odolnost vůči cyklickému zatížení a únavě způsobené používáním sestavy, izolace přenosu tepla a elektrického náboje, nebo schopnost tlumení vibrací a absorpce šoku.

Mezi nevýhody adheziv patří častá neprůhlednost, proto se vizuální vyšetření vazby komplikuje. Přípravu povrchu je nutno provádět opatrně a někdy nezbyvá, než sáhnout po korozivních chemikáliích. Kvůli nízkým teplotám (v případě absence pomocného zařízení) jsou někdy nevyhnutelné dlouhé vytvrzovací doby. Jako další nevýhody lze jmenovat závislost životnosti spoje na okolních podmínkách, pevné řízení procesu, důraz na čistotu a jiné aspekty, jež by mohly uškodit životnosti i funkcím lepeného spoje. Adhezivům přírodního původu dále hrozí napadení bakteriemi, plísněmi, hlodavci a jinými organismy. [2]

1.3 Rozdělení adheziv a vlastnosti jednotlivých skupin

Adhezivo je termínem zahrnujícím širokou škálu sloučenin, proto se rozdělují na základě různých kritérií. Z nich poté vyplývají různé vlastnosti, nároky na aplikaci, ale také rozličná praktická uplatnění.

1.3.1 Dělení podle chemické struktury

Z hlediska chemické struktury se adheziva obvykle rozdělují tímto způsobem:

A. Lepidla na anorganické bázi – uvedená skupina zahrnuje malty, cementy, vodní sklo, rozpustné silikáty a další látky.

B. Lepidla na bázi silikonů – zde se jedná o polymerní struktury tvořící přechod mezi organickými a anorganickými sloučeninami. Jejich řetězec obvykle sestává z atomů křemíku, ovšem přítomny mohou být i substituenty, organické koncové skupiny, nebo reaktivní skupiny schopné prodloužit polymerní řetězec či vytvořit prostorovou strukturu.

C. Lepidla na organické bázi – zde je společným znakem polymerní řetězec na bázi uhlíku. Podle způsobu vzniku se dále dělí následujícím způsobem:

a) Přírodní lepidla – základ představuje látka získaná z rostlinných nebo živočišných tkání. Podrobnostmi o nich se zabývá následující kapitola.

b) Semi-syntetická lepidla – za základ je považován polymerní řetězec izolovaný z přírodního materiálu, jenž se dále chemicky upravuje s ohledem na požadované vlastnosti spoje. V praxi se uplatňují hlavně řetězce na bázi modifikované celulózy. Do této skupiny patří také upravený přírodní kaučuk (cyklokaučuk, chlorkaučuk a některé další formy) a v oblasti zdravotnictví pak směsi na bázi modifikovaného kolagenu.

c) Syntetická lepidla – zde se jedná o polymerní řetězce vznikající při chemické reakci nízkomolekulárních látek, přičemž reakční mechanismus může být polymeračního, polykondenzačního či polyadičního typu. Vznikat mohou jak homopolymery, tak kopolymery různých typů. V praxi se ale hojně využívají tzv. terpolymery tvořené třemi a více polymerními jednotkami. Dalšími syntetickými lepidly jsou anorganická adheziva na bázi fluorokřemičitanů síťované polymery na bázi kyseliny akrylové a jiné kombinace.

1.3.2 Dělení podle fyzikálních vlastností

Uvedené hledisko opět poskytuje trojí základní dělení.

A. Kapalná lepidla – řadíme k nim reaktivní monomery a prepolymery, roztoková a disperzní lepidla

B. Plastická lepidla – představují přechod mezi kapalnou a tuhou látkou a řadí se k nim tmely, kaučuková patche, pasty, některé typy cementu atd.

C. Tuhá lepidla – jsou to sloučeniny v pevném stavu, které se působením tepla (přímé ohřátí, vysoká frekvence a jiné metody) převádí do stavu plastického. Poté je možná adheze k povrchům lepených materiálů. Skupina sestává z termolepidel, lepicích fólií a některých dalších produktů.

1.3.3 Dělení podle počtu složek

Z hlediska počtu složek existují níže uvedené druhy adheziv:

A. Jednosložková lepidla – jejich základ tvoří jedna charakteristická struktura (složka), ta však může být sestavena z různého počtu podjednotek, jak uvádí níže uvedená specifikace:

a) jednokomponentní lepidla – bázi tvoří jeden typ monomeru (např. fólie z termoplastického polymeru)

b) vícekomponentní lepivé směsi – jsou založeny na bázi více monomerů (většinou lepidla na bázi směsi modifikovaného akrylátu a peroxidu)

B. Vicesložková lepidla – vznikají smícháním dvou nebo více složek. Míchat je můžeme bezprostředně před vlastní technologií lepení. Ve většině případů dochází ihned po homogenizaci směsi k chemické reakci, a proto má každý typ lepidla přesně definovanou dobu zpracovatelnosti. Vytvrzování je možno v závislosti na povaze lepivé směsi urychlovat účinkem teploty, UV či jiného záření.

1.3.4 Dělení lepidel podle vlivu kyslíku

A. Aerobní lepidla – kyslík nemá inhibiční vliv na vytvrzování lepidla

B. Anaerobní lepidla – jsou taková, která se vytvrzují v anaerobních podmínkách [3,4]

1.4 Využití adheziv v praxi

Z důvodu již popsaných výhod (jak uvádí výše uvedená subkapitola) nacházejí adheziva uplatnění v mnoha oblastech lidského života. Neklamný důkaz podávají aplikace v různých průmyslových odvětvích, domácích i kancelářských činnostech, a výjimkou nejsou ani medicínské účely.

Oblasti využití adheziv:

Z níže umístěného souhrnu aplikací vyplývají následující oblasti působnosti adheziv:

- A. průmysl (obalový, automobilový, letecký, textilní a kožedělný, elektronický atd.)
- B. domácnost a konstrukční účely
- C. medicína

1.4.1 Adheziva pro průmyslové potřeby

1.4.1.1 Obalový průmysl

Obalový průmysl představuje významnou položku trhu s adhezivy, jelikož využívá širokou škálu lepidel, a to k různým aplikačním mechanismům. V některých případech vytvářejí adheziva lepicí vrstvy pro fixaci k jiným formám balení (např. různých štítků, etiket, pásků a dalších útvarů), jindy zaujímají podobu tepelně izolačních laků a studených těsnění. V neposlední řadě slouží k formování konečné podoby balení. Využití obalových materiálů je velmi rozmanité, jedná se hlavně o nápojové, potravinářské a zdravotnické potřeby, aplikovat se dají i v rámci těžkého průmyslu.

Obecně platí, že použitá lepidla existují ve formě pryskyřic rozpustných vhodnými rozpouštědly, dále disperzí a roztoků založených na bázi vody, pevných látek (tedy bez jakéhokoli rozpouštědla), nebo horkých tavenin. Mimo tvorbu povlaků se v případech potřeby vzniku vícevrstevných komplexů běžně provádí laminování, tepelné lepení, koextruze a vytlačování.

Mezi používané sloučeniny patří:

A. *Fenolická lepidla* – vyznačují se svým širokým uplatněním. Různé výrobní procesy ve výsledku poskytují dvě třídy lepidel – resoly a novolaky. Fenolické resoly se dodávají ve formě roztoků, kdežto novolaky v podobě pryskyřic nebo prášků, z nichž se následně připravují lepidla jakožto roztoky na bázi organických rozpouštědel. Oba typy jsou založeny na fenolu a formaldehydu a vznikají polykondenzační reakcí.

B. Polybenzimidazoly (PBI) – vyrábějí se reakcí tetrafunkčních aromatických aminů s aromatickými estery. Jsou účinná jako vysokoteplotní lepidla. Jelikož PBI s vysokou molekulovou hmotností M_w vykazují (v závislosti na struktuře) vysoký stupeň odolnosti, lepidla na nich založená se aplikují nejdříve ve formě prepolymeru s nízkou M_w (dimer nebo trimer), polymerace se provádí až při vytváření adhezních vazeb (resp. v rámci vytvrzování). Při polykondenzační reakci se však uvolňují fenol a voda, což vede k porézní struktuře vyznačující se nízkou mechanickou pevností. Pro zmírnění efektu je nutné vytvrzování při teplotě okolo 320 °C a tlaku 1,4 MPa za současného odvětrávání zmíněných uvolňovaných látek.

A. Polyetheretherketony (dále jen PEEK) – jedná se o vysoce aromatické semi-krytalické termoplasty. Svými vlastnostmi, jako jsou vysoká tuhost, nízká hořlavost, dobrá chemická i radiační odolnost či výborná odolnost proti opotřebení a otěru, bývá aplikován v řadě pokročilých produktů (např. opláštění drátů a vysoce výkonné lišty).

Dále se v obalovém průmyslu využívají např. lepidla na bázi polychloroprenového kaučuku, polyimidů nebo přírodních polymerů. Bioadhezivům se pak detailně věnuje následující kapitola. [5]

1.4.1.2 Automobilový a letecký průmysl

Ani tento druh průmyslu se zcela neobejde bez adheziv. Konkrétně automobilové digestoře bývají konstruovány z horního panelu a zesilovače. S tímto panelem pak výztuhu spojují tzv. anti-flutter lepidla, která pomáhají soustavě držet pohromadě i při vysokých namáháních a střízích větru. Čelní sklo novějších automobilů se rovněž připevňuje k rámu vozu lepidly. Také dveře jsou vázány adhezivy v sestavě zvané příruba. Vnější dveře obklopuje vnitřní plášť, o spojení a utěsnění se opět postará lepení. Konkrétně fenolická novolaková lepidla spojují třecí materiál s ocelovými konstrukcemi při výrobě brzd či hnacích hřídelí. S lepením jsou spojeny, kromě jiných výhod, i hmotnostní úspory. Z toho plyne rostoucí obliba lepidel v automobilovém průmyslu. V případě kombinace adhezivního lepení a bodového svařování zaznamenávají výrobci také zlepšení vibračních a hlukových charakteristik, čímž reagují na požadavky týkající se tichého provozu. Při výrobě letadel se znovu zohledňují výhody lepidel oproti ostatním druhům pájení. Kupříkladu letoun Boeing 747 využívá konstrukční lepicí film, jenž existuje např. v podobě těsnění tvořeného polysulfonem a silikonovým kaučukem. [5,6,7]

1.4.1.3 Textilní a kožedělný průmysl

Adheziva našla uplatnění i v případě textilu, kde doprovází lidské odívání a obutí. Slouží k nespočetným účelům a aplikují se rozmanitými způsoby, od přilepování pryžových podešví na svršky obuvi, přes potahování textilních předmětů (usněmi, poromery, koženkou atd.), přidávání lepenkového vyztužení, lepení podšívky, spojování tkanin, obalování, potahování a natírání předmětů, až po výrobu pásů pro automobily. Nechybí ani nánosování či dokonce napínání špic obuvi v napínacích automatech.

Používaná lepidla se liší také svou formou. Některá jsou tuhá, jiná nabývají účinnosti až v podobě tavenin, roztoků, ale i disperzí. [8]

1.4.1.4 Elektronický průmysl

Polymerní lepidla jsou využívána také v oblastech počítačové, vojenské, lékařské, vesmírné a automobilové techniky. Lepidla mají za úkol připevnit, elektricky izolovat nebo propojovat potřebné součásti, kabely, konektory a chladiče. Holou formu výrobku můžeme připojovat buďto technologií povrchové montáže SMT (pájení pomocí pájky), nebo právě s pomocí lepidel. V průběhu posledních let došlo rovněž k rozvoji adheziv pro opticko-elektrické sestavy, mikro-elektromechanických systémů, LED diod a v neposlední řadě také plochých displejů.

Elektricky vodivými lepidly, hlavně epoxidy plněnými stříbrem, se eliminuje nutnost použití pájky při povrchovém připevňování součástek na desku s plošnými spoji. To má významný vliv na zdraví pracovníků, jelikož pájka bývá obvykle zhotovena z olova nebo cínového olova. Za další výhody vodivých lepidel považujeme fakta, že materiál i procesy jsou šetrnější k životnímu prostředí, dosahujeme nižších teplot zpracování, zároveň ale vysoké hustoty spojů.

1.4.1.5 Další aplikace průmyslového charakteru

A. Vojenské – zde slouží lepidla k vyztužení a ochraně jiných částí techniky, tlumení vibrací, zamezení vstupu vlhkosti do krytu, ochraně signálu před elektromagnetickým rušením a k dalším účelům. Objevují se také specializovaná adheziva odolná vůči houbám a jiným škůdcům.

B. Vesmírné – na lepení a tvorbu kvalitních spojů vyvíjí nátlak speciální požadavky. V náročných podmínkách, jako jsou extrémní teploty, vakuum, přítomnost protonů, ionizujícího záření, nebo úlomků mikro-meteoroidů, by některá lepidla mohla z důvodu narušení fyzikálních i mechanických vlastností kondenzovat, stávat se výbušnými či nějakým způsobem kontaminovat okolní přístroje. Proto musí projít přísnými testy. Z používaných adheziv lze uvést např. epoxidy vytvrzené aromatickými aminy, polyimidy, fenylosilikony a další sloučeniny. [9]

1.4.2 Adheziva pro domácnost a konstrukční účely

V domácnosti a stavebnictví používáme v rámci adheziv hlavně tmely. Lze je definovat jako tekuté nebo tvárné hmoty, jejichž smyslem je vytváření tlustších vrstev a vyplňování otvorů nebo spár mezi tuhými materiály s nerovnoběžnými, tvarově složitými či relativně vzdálenými stykovými plochami. Ať už se jedná o jakýkoli druh tmelu, nikdy nesmí nastat následné smrštění či propadnutí (dočasně ani trvalé). Existují různé druhy tmelů, syntetických i přírodních. Některé z nich přímo označujeme jako lepivé, jiné podstupují vytvrzování za nízkých teplot, další potom disponují antikorozními účinky. Mezi možnosti aplikace patří např. lepení dekoračních laminátů, obkládaček, tapet, podlahových krytin a jiné aktivity spojené se stavbou a rekonstrukcí domů.

I sklo lze spojovat s jinými komponentami pomocí lepidel. Z Německa pochází metoda tzv. proskleného konstrukčního těsnění. V takovém případě dochází ke spojování skleněných komponent s nosnými kovovými trámy či adaptéry (z nerezové oceli či hliníku) pomocí lineárních lepených spojů. V závislosti na různých způsobech zatížení je popisovaný systém podporován jen částečně, používá se proto především u krátkodobě namáhaných struktur, k čemuž může dojít třeba vlivem větru. [10,11]

1.4.3 Adheziva pro medicínské a dentální účely

Ačkoli jsou adheziva užitečná i v medicínských a dentálních aplikacích, pacienti jsou vystavováni pouze malé dávce používaných směsí. Jelikož moderní lepidla dodávají funkci celé škále zdravotnických prostředků, podílejí se na kojenecké imunizaci, očkováních proti chřipce, obnovujících zubních výplních, krevních transfúzích, nitrožilním podávání léků a dalších medicínských procedurách. Díky dostupnosti na trhu roste spotřeba jednorázových zdravotnických prostředků.

A. Medicínské účely

Asi nejčastějším příkladem je snaha napomoci poraněným tkáním k zahojení. Na určitou dobu bylo užívání lepidel pro medicínské účely omezeno na aplikaci samolepicích obvazů, kde dominovala lepidla citlivá na tlak. Nejdříve byla připravena na bázi přírodního kaučuku, později se k výrobě začaly používat kaučuky syntetické. V polovině dvacátého století převážila myšlenka lepidel na bázi kyseliny polyakrylové. Dnes se aplikují především kyan-akrylátová lepidla, protože tato sloučenina méně dráždí zasaženou tkáň.

B. Dentální účely

Primární funkcí lepidel pro dentální aplikace je zadržování kompozitních výplní či cementů. To znamená, že by nemělo docházet k únikům výplní podél okrajů připevněné struktury. Správná funkce soustavy nastává, když se lepidlo naváže na sklovinu a dentin a také na obložení. Předpokládá se, že hlavní mechanismus vazby na sklovinu a dentin představuje mikro-mechanická adheze (přehled adhezních principů je uveden v následující kapitole). Na základě uvedených podmínek se volí samotné složení lepidla. Využívají se i samoleptací adheziva s mírně kyselým pH. Dalším adhezním mechanismem se tedy stává iontová vazba kyselých monomerů lepidla s částicemi vápníku a hydroxyapatitu obsaženými v zubové tkáni. Dentální lepidla se každopádně rozlišují do dvou skupin, kromě již zmíněných samoleptacích je nutno zmínit také leptací a oplachovací adheziva. Obvykle jsou používaná adheziva namíchána z monomerů akrylové pryskyřice, organického rozpouštědla, iniciátorů, inhibitorů a někdy nechybí ani částice plniva. Mezi monomery pro přípravu dentálních lepidel patří:

a) *Methylmethakrylát (MMA)* – kvůli riziku alergických reakcí u pacientů se do lepidel míchá jen málokdy, jeho hlavním úkolem je rozpouštění jiných monomerů.

b) *Kyselina methakrylová (MA)* – kvůli své kyselosti vykazuje silně dráždivé a žíravé účinky, snadno proniká i přes rukavice na pokožku. Ačkoli se opět přidává do lepidel jen zřídka, a to v různých množstvích pro účely hydrolýzy esterových skupin jiných monomerů.

Dále se v dané oblasti dentálních aplikací vyskytují sloučeniny jako hydroxyethylmethakrylát, 4-methakryloyloxyethyltrimethylová kyselina a řada dalších, často podobných, chemických látek. [12]

1.5 Shrnutí kapitoly

První kapitola bakalářské práce objasnila pojem adheze a definovala vlastnosti adheziv. Subkapitola o rozdělení a vlastnosti adheziv naznačuje, o jak široké a složitě strukturované skupině chemických látek je řeč. Každý typ s sebou nese své charakteristické vlastnosti, z nichž následně vyplývají přednosti, ale také technologické nároky jednotlivých lepidel. Proto je před aplikací důležité prostudování těchto nároků a vlastností, neboť v nich se odráží vhodný způsob výroby i samotná škála aplikací. Rozdělení hovoří zcela jasně i v otázce složení lepidel. V případě, že jednosložkové lepidlo postrádá některé z potřebných vlastností, není problém tyto doplnit adicí další lepivé složky.

Z výše uvedených poznatků jasně vyplývá, že bez lepidel a adheziv obecně by se lidská společnost jen těžko obešla. Pokrývají totiž celou řadu důležitých aplikačních oblastí. Přestože si to lidé často ani neuvědomují, i ty nejobyčejnější předměty, nesoucí každodenní význam a pravidelně se objevující při běžných aktivitách, fungují jen díky kvalitním lepeným spojům. Ať už jde o automobily a jiné dopravní prostředky, stavebnictví (využívající kromě lepidel také tmely), textilní a kožedělný průmysl, architekturu nebo elektronická zařízení, všude jsou patrné funkce lepivých směsí. Nejde jen o alternativu spojování bez využití přídavných dílů a aparátů, nýbrž o vylepšení mechanických vlastností spojů a jiné benefity. Použitím adheziv lze dosáhnout redukce hmotnosti celých soustav, čehož využívá nejen architektura, ale především výrobci dopravních prostředků.

Kromě naplnění mechanických požadavků nelze opomenout ani estetickou funkci lepených spojů. Například v případě lepení obkládaček a tapet v domácnosti, skládání komponent výrobků do jednoho celku v některém z průmyslových odvětví, či při jiných aktivitách vyžadujících tvorbu spoje se potvrzuje očekávání, že právě lepidla činí soustavy kompaktnějšími a umožňují elegantní připevňování předmětů na vybrané plochy nebo jejich zakomponování do soustav. To vše podává jasný důkaz o možnostech kvalitního a vcelku nenáročného spojování nejrůznějších povrchů bez ohledu na jejich tvar, tloušťku a velikost. Zmíněné charakteristiky jsou právě faktory limitujícími možnosti jiných druhů spojování.

2 ADHEZIVA NA BÁZI PŘÍRODNÍCH POLYMERŮ

2.1 Historický vývoj adheziv

Jak dokazují archeologická bádání, lidstvo používá adhezivní materiály už po dlouhá tisíciletí. Už stará římská legenda o Daidalovi a Ikarovi předpokládá, že peří křídel sloužící hrdinům k útěku před Krét'any bylo spojeno do celku voskem. Když v roce 1983 došlo k vyhloubení jeskyně Nahal Hemar severozápadně od hory Sedom (Izrael), mnoho objevených artefaktů obsahovalo zbytky adhezních materiálů založených na kolagenu ze zvířecí kůže. Stáří lepidla přitom přesahuje 8000 let. Dále pak studie pohřebišť zřízených dříve než 4000 let př. n. l. poukazují na kusy rozbité keramiky spravené lepivými pryskyřicemi získanými ze stromů. Také staří Egypt'ané používali lepidla. Jejich základ tvořily sloučeniny jako albumin, včelí vosk, pryskyřice, hlína nebo škrob. Lepidla pak nahřívali v hrnci nad ohněm, poté je natírali štětcem na dýhu, aby držela na místě. Adheziva měla už v té době rozmanité možnosti aplikací, neboť sloužila k lepení dřevěných částí, vkládání a dýchování dřeva, přípravě omítek, utěsnění a opravám alabastrových nádob a dalším účelům. Naproti tomu v Thébách vynalezli i jednu medicínskou aplikaci. Končetina nalezené mumie obsahovala umělý prst připevněný ke zbytku kosterní struktury adhezivem na bázi zvířecí tkáně. Ve starověkém Řecku našla lepidla nejčastěji medicínské uplatnění. Lékaři k jejich vývoji využívali opět živočišné zdroje, např. býčí kůže a velrybí střeva. Adheziva byla používána při léčení kožních onemocnění, hojení ran, ale také při výrobě dlah na rozbité nosy. Nejlépe dochovanými příklady jsou ruiny Babylónu, jež demonstrují využití plniv pro lepení cihel z červené hlíny.

V průběhu 17. století pak vědci začali hledat samotnou podstatu adheze. Lepidla zaznamenala okolo roku 1700 n. l. rozmach své průmyslové výroby. Prvním patentovaným adhezivem se stalo rybí lepidlo britského původu, později se objevovala další patentovaná lepidla na bázi zvířecích tkání. V průběhu onoho století začaly mít adhezivní směsi velké uplatnění při výrobě a designu nábytku. Od roku 1810 vyráběli kliš již i na Americké pevnině. V průběhu 19. století pak výrobci nábytku začali účinek lepidel upřednostňovat před ostatními způsoby připevňování. Zpočátku ještě nebyly v továrnách vyvinuty mechanismy kontroly výroby. Kvalita, vlastnosti i účinnost se posuzovaly jen na základě zkušeností výrobce a lidských smyslů, především pachu. Díky rozvoji chemie se situace ve 20. století začala zlepšovat. Výroba lepivých sloučenin též zaznamenala další rozmach. Zasloužil se o to

především objev syntetických adheziv, která postupně nahrazovala dosud používané přírodní druhy adheziv. Šlo zejména o lepidlo pryskyřice (oblibu spotřebitelů si získala např. fenol-formaldehydová pryskyřice). [13]

2.2 Přírodní polymery

Ze základní definice plyne, že přírodními polymery se nazývají látky, které splňují alespoň jedno z následujících kritérií. Buďto mohou být součástí živých organismů (nebo je tyto organismy produkují), nebo jejich základní stavební složky (tzn. monomery) pocházejí z obnovitelných zdrojů, přičemž tyto jednotky pak podléhají dodatečné polymeraci. Jako příklad biopolymerů splňujících první podmínku lze uvést polysacharidy a proteiny, do skupiny spadající k druhému kritériu poté kyselina mléčná, triacylglyceroly a další sloučeniny. Přírodní polymery se rozdělují do následujících skupin:

A. polysacharidy (např. celulóza, škrob, chitin atd.)

B. proteiny (kasein, kolagen, albumin aj.)

C. polyestery (polyhydroxyalkanoáty)

D. ostatní sloučeniny (lignin, lipidy, různé pryskyřice, přírodní kaučuk ad.)

Zde je stručný přehled nejvýznamnějších zástupců přírodních polymerů:

a) Celulóza – udává se, že má největší podíl na množství všech organických látek vyskytujících se na Zemi. Kromě toho je obecně považována za nejrozšířenější polysacharid. Představuje hlavní složku rostlinných tkání, kde zastává strukturální funkci (udržuje strukturu organismů v přirozené podobě), vyskytuje se ale i u řas, bakterií a dokonce i u některých druhů zvířat. Více informací se nachází v kapitole o adhezivech na bázi celulózy.

b) Chitin – jedná se o druhý nejrozšířenější polysacharid vyskytující se na Zemi. Je stavební složkou buněčných stěn hub a kromě toho zaujímá výsadní postavení v exoskeletech pavouků, koryšů či hmyzu. Co se týče chemické struktury, podobá se chitin svým složením glukóze, tedy s tím rozdílem, že na každém uhlíku C-2 dochází k nahrazení hydroxylové skupiny –OH molekulární formací –NHCOCH₃. Hlavním zdrojem chitinu pro nejrůznější aplikace je odpad vytvářený měkkýši. Získaná chitinová frakce nachází své komerční využití při výrobě potravinářských obalů a jedlých plastů, ale lze ji využít i k čištění průmyslových odpadních vod. Deacylace vede ke vzniku chitosanu, jenž se používá jako činidlo pro flokulaci, hojení ran, klížení a zpevňování papíru nebo prostředek pro podávání léčiv a genů.

c) *Kolagen* – je jedním z nejhojněji zastoupených proteinů v těle savců (a tedy i lidské populace). Jeho podíl zde činí asi 25 %. Okruh aplikací se v případě kolagenu neustále rozšiřuje, významné jsou třeba oblasti tkáňového inženýrství a s tím spjatých oprav. Jelikož dokáže polymerizovat do trojrozměrné vláknité matrice, stal se atraktivním prvkem pro rozsáhlé terapeutické účely, jež zahrnují také lékařské implantáty. Informace o chemické struktuře kolagenu jsou uvedeny v subkapitole o adhezivech na bázi kolagenu.

Přírodní polymery slouží k výrobě různých funkčních materiálů, jako např. adheziva či bioplasty. Právě škrob a celulóza mají největší zastoupení v biodegradabilních plastech. [14]

2.3 Dopady na zdraví a životní prostředí

Porovnávání výhod a nevýhod obou typů adheziv závisí na celé řadě hledisek. Adheziva na bázi přírodních polymerů ale přinášejí početnější klady z hlediska environmentálních a zdravotních faktorů. Základ většiny syntetických lepidel totiž tvoří látky jako polyvinylacetát, toxické sloučeniny typu MDI a TDI (diisokyanáty), epichlorhydrin a další, jejichž molekuly obsahují polyvinylacetátové, epoxidové, fenol-formaldehydové, či polyuretanové struktury. Mezi škodlivé sloučeniny řadíme též používaný formaldehyd a těkavé organické sloučeniny (označované zkratkou VOCs). Takové sloučeniny mají negativní vliv na zdraví živých organismů, poškozují životní prostředí a celé ekosystémy, k tomu všemu se pořizují za relativně vysoké ceny. Používání poslední skupiny zmiňovaných látek, tedy VOC, je hlavně v případě konstrukcí dřevostaveb legislativně omezováno.

Naproti tomu existují **tzv. zelená adheziva**, jež mají za úkol snižovat míru poškozování životního prostředí. Umožňují přípravu ze surovin poskytovaných obnovitelnými zdroji, vyznačují se nízkým obsahem VOC a výrobními procesy šetřícími materiál i energii. Řadí se tedy k environmental-friendly produktům. Mezi zelená adheziva patří i ta na bázi přírodních polymerů. Za další kladné vlastnosti jsou považovány mimo jiné relativně nízká cena či snadné čištění, protože k němu stačí obvyklé detergenty a voda (syntetická adheziva vyžadují organická rozpouštědla). Aspekty jako příznivý vliv na odpadové systémy (situace se zjednodušuje díky kompostovatelným a biologicky rozložitelným adhezivům), prevence znečištění, energetické úspory, nižší poplatky za likvidaci odpadu a některé další jsou rovněž důležité.

Aplikace zelených adheziv převažuje v silně regulovaných odvětvích průmyslu (což je spojeno s posilující ekologizací), jejichž výrobky hojně podstupují lepení a dostávají se do přímého kontaktu se spotřebiteli. K takovým sektorům patří stavební a konstrukční činnosti, obalový průmysl, výroba obuvi a řada dalších oblastí. Jelikož zájem veřejnosti o ochranu životního prostředí pozvolna roste, také průmysl syntetických lepidel zaznamenal vývoj šetrnějších produktů. V budoucnosti má být přechod od syntetických lepidel k těm na přírodním základu nadále urychlován pomocí mezinárodní legislativy (zejména ze strany USA a EU) zakazující aplikace zdravotně i environmentálně závadných lepidel v automobilovém a stavebním průmyslu. [12, 15]

2.4 Principy adheze

Již v minulosti se objevili první snahy objasnit principy adheze. Historicky zdokumentovány byly myšlenky mechanického blokování a kotvení, difúze, elektrostatických vlivů nebo adsorpčně-povrchová teorie. Vcelku nedávno byla zformulována další možná vysvětlení, která by mohla vznik lepeného spoje objasnit. V praxi je ale složité konkrétní adhezní vazbu přiřadit k jedné určité teorii. T toho vyplývá obecný poznatek, že k adhezi mezi dvěma povrchy dochází vlivem kombinace několika jevů. Každý z nich může nést různě velký podíl v závislosti na zkoumaném příkladu. Významnou roli v otázce adhezní vazby zastává rozsah (resp. intenzita) působení mezi lepidlem a daným povrchem. Nutno podotknout, že adhezivní interakce se odehrávají na atomárních a molekulárních úrovních a kromě toho se vyskytují i na rozhraní materiálů, proto nebyly některé děje prozatím zcela pochopeny. V další části se nachází přehled jednotlivých mechanismů platících pro všechna lepidla, včetně těch na bázi přírodních polymerů:

2.4.1 Mechanická teorie

Základním principem této teorie je představa pronikání lepidla do pórů, dutin a jiných nepravidelností povrchu materiálu, zatímco zachycený vzduch je vytlačován na rozhraní. Sílu lepenému spoji v tomto případě dodává mechanické blokování probíhající mezi adhezivem a lepeným povrchem. Po obroušení povrchu lepeného povrchu (adherendu) lze pozorovat zkvalitnění spoje v důsledku důkladnějšího mechanického blokování, vytvoření čistšího či reaktivnějšího povrchu nebo zvětšení kontaktní plochy. Jako příklad lze uvést aplikace nažehlovacích záplat na oděvy obsahujících tavná lepidla, která po tepelném převedení do tekuté fáze vyplní povrchovou strukturu textilního materiálu.

2.4.2 Elektrostatická teorie

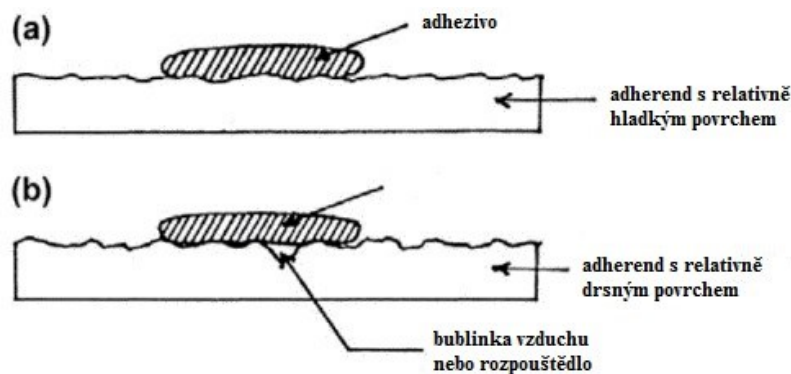
V takovém případě je adhezní vazba způsobena elektrostatickými interakcemi mezi lepidlem a adherendem. K přenosu elektronu mezi těmito subjekty má docházet na základě atypických elektronových pásových struktur. Zmíněné elektrostatické síly se projevují jako elektrické dvojité vrstvy vznikající na lepivém rozhraní. Formulace diskutovaného mechanismu začala na základě experimentů, kdy při vypalování adheziva z povrchu adherendu byla zaznamenána přítomnost elektrických výbojů. Uvedené poznatky napovídají, že tento adhezní mechanismus vysvětluje především situaci lepení kovových materiálů.

2.4.3 Difúzní teorie

Difúzní teorie popisuje adhezi jako důsledek interdifúze molekul mezi lepidlem a adherendem. Takový mechanismus je aplikovatelný především v případech, kdy se jedná o dvě polymerní látky s pohybu schopnými řetězci. Jejich povaha spolu s vazebnými podmínkami určují míru difúzní adheze. Matematicky pak takové lepení bývá popisováno pomocí jednotky zvané **hustota kohezní energie (CED)**. Maximalizace pevnosti vazby nastává tehdy, pokud si parametry rozpustnosti adheziva a adherendu odpovídají.

2.4.4 Teorie zvlhčování

Příčinou adheze je tentokrát molekulární kontakt v rámci dvou materiálů a povrchových sil, které mezi nimi působí. První podmínkou k vytvoření vazby je vznik mezifázových sil mezi adhezivem a adherendy. Proces vytváření kontinuálního kontaktu mezi nimi bývá označován zvlhčováním. Aplikace adheziv na pevný povrch vyžaduje nižší povrchové napětí lepidla než kritické povrchové napětí adherendu, proto plastové materiály vyžadují povrchové úpravy před samotným procesem lepení. Příliš nerovnoměrný povrch však může vést k nekvalitnímu přilnutí adheziva k adherendu, což dokládají situace (a) a (b) na *Obrázku 1* umístěný na následující straně.



Obrázek 1: Vizualizace zvlhčovací teorie: správné (a) a nekvalitní (b) přilnutí adheziva k povrchu adherendu [16]

2.4.5 Teorie chemických vazeb

Adhezní spojení často funguje na principu povrchových chemických vazeb. Tyto mívají formu zejména kovalentních a iontových vazeb, vodíkových můstků či Van der Waalsových sil. O povaze působících sil rozhoduje chemické složení na rozhraní, přičemž primární vazby vykazují vyšší schopnost adheze než ty sekundární. Tento mechanismus převládá zejména u materiálů s vyšším obsahem polárních skupin. Nejsilnější adhezi pravděpodobně poskytuje právě kovalentní vazba.

K výše uvedené teorii chemických vazeb se řadí ještě jeden speciální mechanismus. Jedná se o tzv. acido-bazickou teorii, vcelku nedávno objevený princip, opírající se o Lewisovu teorii kyselin a zásad. Teorie nazývá kyselinou každou látku schopnou přijmout volný elektronový pár (je tedy akceptorem onoho páru), naopak báze má disponovat tímto volným elektronovým párem, jenž může být při chemické reakci odevzdán (báze se proto nazývá donorem elektronů). Teorie pak definuje adhezi jako výsledek polární přitažlivosti mezi Lewisovými kyselinami a zásadami (dvojice lepidlo-adherend).

2.4.6 Teorie slabé hraniční vrstvy

Za rodiště slabých hraničních vrstev lze pokládat lepidlo, lepený materiál nebo okolní prostředí. Dochází k nim třeba v případě, že se v blízkosti lepicí plochy ocitne nečistota a slabě se na ni naváže. Poté dochází k selhání slabých hraničních vrstev a lepený spoj je tak ohrožen. Některé nečistoty se však mohou v lepidle rozpustit, čímž se významně eliminuje hrozba porušení spoje. Z toho plyne, že např. akrylátová strukturní lepidla představují lepší volbu než epoxidová, protože se v nich rozpouští oleje a mastnoty. [16,17]

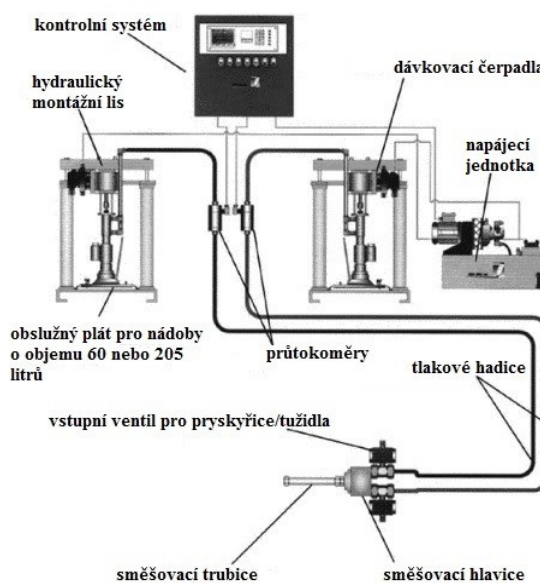
2.5 Výroba adheziv

Adheziva se v praxi vyrábí obvykle mícháním v nádobách či systémech o různé míře složitosti (s ohledem na mechanické i jiné vlastnosti připravovaného adheziva). Vcelku často pak bývají výrobní linky vybaveny rovnou i aplikačními zařízeními (viz *Obrázek 2*). Zde je pár příkladů výrobních procesů:

A. Lepidla určená k obkládání – připravují se v sigma blade směšovači/hnětači. Ohřátý materiál se spolu s přísadami přemístí do hnětače, kde je směs promíchávána po dobu 4 až 16 hodin, dokud není homogenní. Vzniklé lepidlo se podstupuje testování a poté je připraveno k použití.

B. Pastová lepidla – obecně mohou být pastová lepidla založená na jedné či dvou složkách vyráběna v jednoduchých směšovacích nádobách. Při vyšší viskozitě směsi se ovšem používají účinnější směšovače (planetární či ozubené). Směšování je možné provádět i ve vakuu či dusíkaté atmosféře.

C. Fóliová lepidla – základní směs bývá formulována opět v různě výkonných míchacích nádobách. Poté se nabízí dvě varianty dalšího zpracování. První z nich je příprava filmu z matriční směsi s rozpouštědlem, kdy se lepidlo vhodným způsobem odlévá. Rozpouštědlo přitom musí být nepřetržitě odstraňováno ze vznikajícího lepidla. Ve druhém případě se nejdříve připraví tzv. tavné lepidlo bez jakéhokoli obsahu rozpouštědla, které se následně taví a odlévá do filmu. [18,19]



Obrázek 2: Linka pro přípravu pastových adheziv [19]

2.6 Skladování a jeho vliv na životnost adheziv

Některá adheziva je možné skladovat při pokojové teplotě, ale tato možnost se nejeví jako nejspolehlivější z důvodu teplotního kolísání. Proto je lepší skladovat lepidla v chladničce, kde lze podmínky snadno kontrolovat. Existují tři běžné teplotní úrovně v rozmezích 15 až 27 °C, 2 až 5 °C a teploty nižších než -18 °C (výběr závisí na druhu a vlastnostech adheziva). Reaktivní adheziva mívají životnost omezenou. V závislosti na povaze výchozích surovin a způsobech výroby a zacházení s lepidly se životnost pohybuje v rozmezí několika dnů až déle než roku. Jak metoda skladování, tak dodržování životnosti mají zásadní vliv na adekvátní stav i funkce adheziv. [20]

2.7 Testovací metody

Aby bylo možno stanovit kompetenci adheziv k lepení a spojování materiálů, dokonce také vylepšovat jejich vlastnosti, je nezbytné nejprve zkoumat kvalitu lepeného spoje v přesně stanovených podmínkách. K tomu účelu slouží celá řada testů založených na zkoumání různých hledisek a hodnoticích kritérií. Jedná se o mechanické testy, zkoušky odolnosti vůči prostředí a vodě a jiné další experimentálně podložená bádání.

V praxi se provádí nejčastěji následující techniky:

2.7.1 Mechanické testy

Mechanické testy charakterizují pevnost lepeného spoje. Existuje hned několik užitečných metod, jako jsou například zkoušky pevnosti ve smyku, v krutu a tlaku, dále testy pevnosti v odlupování nebo zkoušky ohybem.

a) Pevnost ve smyku – obvykle se provádí u tzv. přeplátovaných spojů. Charakterizuje míru smykového namáhání nutného k porušení adhezní vazby ve zkoušeném vzorku. Experimentálně zjišťovanou veličinu (jež je důsledkem probíhající **deformace** ϵ_m [%]) nazýváme **mezí pevnosti** σ_m (v praxi se s ohledem na rozměry vzorků udává jednotka $N \cdot mm^{-2}$), jež charakterizuje intenzitu namáhání na danou plochu spoje. Jelikož rozložení napětí v samotném lepidle, konkrétně v oblasti lepeného spoje, nelze považovat za rovnoměrné, skutečná mez pevnosti adhezní vazby převyšuje zjištěnou velikost smykového namáhání. V praxi se často vykresluje grafický záznam závislosti $\sigma=f[\epsilon]$, jenž nabývá tvar křivky vyjadřující celkové chování lepeného spoje. Dané testy se mohou provádět u jednoduchých přeplátovaných spojů (spojení dvou vzorků adhezivem), ale stejně tak u dvojnásobně pře-

plátovaných spojů (kde jsou spojeny tři zkušební vzorky dvěma vrstvami adheziva). Druhý případ poskytuje přímo mez pevnosti adheziva, jelikož dochází k odstranění ohybových vlivů na měření.

b) Pevnost v krutu a tlaku – zkouška se obvykle provádí u lepidel pro fixaci hřidel, šroubů a jiných součástí (většina z těchto adheziv vykazuje anaerobní povahu). Významnou roli při interpretaci závěrů zastává maximální síla potřebná k uvolnění fixovaného segmentu.

c) Pevnost v odlupování – standardně se provádí se zkušebními tělísky v podobě dvou slepených proužků z ohebného materiálu (usně, fólie atd.). Zkoumá se síla potřebná k odloupení některého z ohebných členů. Právě to vypovídá o síle adheze. Existuje více forem testu, volba vhodné alternativy pak závisí na konkrétním případě adhezivní vazby. Popisovaná zkouška nachází hojně uplatnění např. v obalovém průmyslu.

d) Pevnost v ohybu – ohyb nese značný význam v případě laminátů, u nichž se většinou hodnotí deformace (v méně častých případech i síla) vedoucí k delaminaci zkoušeného vzorku. Deformační síly mohou působit ve třech nebo čtyřech bodech. Z provedených experimentů plyne, že nejkvalitnějšími spoji jsou takové, u kterých nastává porušení celé soustavy (tzn. zkušební tělesa) bez delaminace.

e) Pevnost v tahu – obvykle nastává volba dané zkoušky v případech zkoumání pevnosti tupých nebo skosených spojů. Síla působící na testovanou soustavu způsobí změnu její délky. Hledanou charakteristikou je opět **mez pevnosti** σ_m vyjádřená v N.mm^{-2} , přičemž výstupní grafické znázornění ve formě křivky se podobá předešlému případu.

Existují i další testovací mechanismy zkoumající mechanickou odolnost lepených spojů, jako např. měření odolnosti v rázu či rozvrstvování laminátu štípáním. Kromě toho lze zkoušky provádět také v dynamických podmínkách, kdy vzorky prochází cyklickým namáháním. Počet cyklů za stanovenou časovou jednotku zaznamenáváme v hertzech. Takové zkoušky poskytují informace o tom, po kolika uskutečněných cyklech nastalo narušení spoje, nebo se spoj namáhá definovaným počtem cyklů, na základě čehož se zavádí **mez pevnosti** σ_{MC} , jež se dále porovnává s σ_m vzorku.

2.7.2 Tepelná odolnost

Během působení síly F o konstantní velikosti na zvolený vzorek se zaznamenává doba, kdy nastane porušení spoje. V případě, že experiment je opakovaně prováděn při různých teplotách, pak zkouška poskytuje informaci o teplotní odolnosti lepidla. Uvedený princip slouží k hodnocení vlastností tavných lepidel.

2.7.3 Odolnost vůči prostředí a vodě

Také okolní prostředí ovlivňuje kvalitu spoje a v konečném důsledku způsobuje jeho stárnutí. V laboratorních podmínkách se upřednostňuje metoda zrychleného stárnutí, kdy je nedeformovaný vzorek vystaven zadaným vnějším podmínkám. Vliv na spoje vykazují teploty, a to jak vysoké, tak nízké (často i za současného působení vzdušného kyslíku), dále chemikálie ve formě par i kapalin (ponoření, ostřikování atd.) v neposlední řadě záření (nejvíce UV-záření).

Dalšími faktory působícími na lepené spoje jsou voda a vlhkost obecně. Zde se však zásadně liší adheziva na bázi přírodních polymerů od těch na bázi syntetické, jelikož disponují velmi slabou odolností vůči takovým podmínkám. Přítomnost vody může zásadně měnit jejich stav a funkce. Samotné zkoušky spočívají v opakovaném ponořování vzorku do vody při různých teplotách a na rozličné časové úseky. Podle těchto parametrů a výsledné smykové síly se lepidla klasifikují podle norem ASTM. Ačkoli nepatrně lepší odolnost vůči vodě prokázala adheziva na bázi sójových proteinů, o konkurenceschopnosti vzhledem k těm syntetickým se hovořit nedá. [3,5,15,21]

2.8 Povrchové úpravy materiálů

Kromě adhezních teorií a mechanismů testování lepených spojů se adheziva na přírodní bázi dále shodují s těmi syntetickými v potřebě provádění povrchových úprav adherendů před samotným procesem lepení. Jedná se o operace jako čištění a odstranění sypkého materiálu nebo fyzikální či chemické změny lepených povrchů. Mezi cíle takových úprav patří eliminace hrozby vzniku slabých vrstev na povrchu lepeného objektu, zintenzivnění intermolekulárních sil mezi lepidlem a adherendem, vznik specifické povrchové mikrostruktury na adherendů a nespočet dalších výhod. Všechny takové úpravy se provádějí za účelem maximalizaci účinků lepidla a trvanlivosti spoje.

Proces **čištění** povrchu je pro dobrou adhezi mezi lepidlem a adherendem přímo nezbytný. Provádět jej lze jak chemickou, tak fyzikální cestou. Chemické úpravy se v praxi vyskytují poměrně často a slouží k optimalizaci povrchové energie adherendů. Mění se při nich chemické složení a morfologie povrchu. Díky tomu na rozhraní lepeného materiálu a lepidla narůstají možnosti vzniku vodíkových můstků, van der Waalsových sil, dipólů, iontových či kovalentních vazeb zprostředkujících adhezi. Většina z chemických metod spočívá v namáčení (moření) povrchů adherendů do vybraných sloučenin. Fyzikální metody pak vystupují jako alternativa k metodám chemickým. Důvodem k rozvoji nechemických mechanismů je minimalizace až úplná eliminace expozice zdraví škodlivých chemikálií na lidský organismus a v neposlední řadě také zjednodušení bezpečnostních opatření při pracovních úkonech. Fyzikální úpravy zahrnují ošetření povrchu plazmou, korunou či plamenem. Zmíněné techniky se ve výsledku podobají těm chemickým, vzniká však méně nebezpečný odpad.

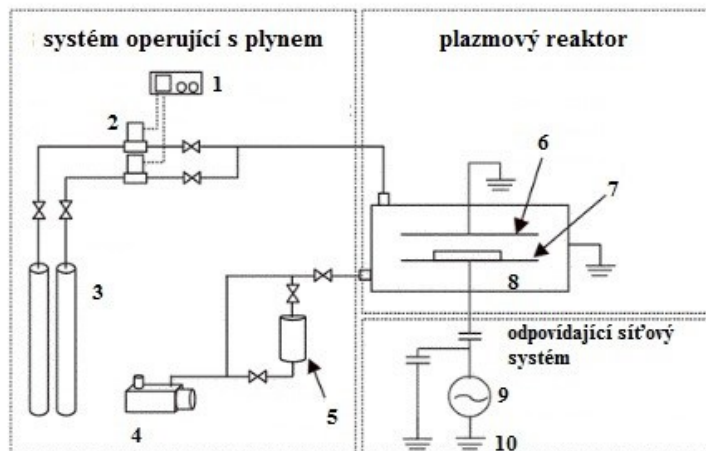
Odmašťování představuje velmi důležitý proces čištění. V případě chemické cesty se nejčastěji používají rozpouštědla jako trichlorethylen nebo perchlorethylen. Pokud jsou přítomny ve formě roztoku, nanášejí se na kus textilie a povrch adherendů se s nimi jednoduše setře. V případě, že technické vybavení zahrnuje příslušnou odmašťovací jednotku, využívá se též plynného stavu uvedených rozpouštědel. Páry kondenzují na povrchu adherendů a mastnota se v kondenzátu rozpouští. Následně znečištěná směs odkapává z upravovaného povrchu. Z důvodu toxicnosti zmíněných chemikálií (a tím i požadavku intenzivního větrání) lze tyto nahradit prostým detergentem, zatímco kovy pro odmaštění vyžadují alkalická odmašťovadla. Variantou pro malé součástky je použití ultrazvuku. Kontrolu lze jednoduchým způsobem provést tak, že se umístí kapka vody nebo jiné podobné kapaliny na odmaštěný povrch. V případě, že je tekutina schopna se rozlít a vytvořit tenký povlak, pak bylo odmašťování úspěšné. Pokud si však kapka zachovává tvar, je nutné proces opakovat.

Odírání (abraze) patří mezi mechanické čisticí techniky. Provádíme jej z důvodu, že drsné povrchy poskytují silnější adhezní vazby než ty hladké, či dokonce leštěné. Velmi účinná je metoda **tzv. otryskání**, která slouží k odstranění povrchových usazení, škrábanců či rzi, především z kovových povrchů. V situacích absence tryskacího zařízení nebo příliš tenkého materiálu stačí k abrazi drátěný kartáč, brusný papír či jiný nástroj s drsným povrchem.

Ošetření povrchu **korónou** používané zejména pro tenké povrchy spočívá v tom, že mezi hroty elektrod vzniká při zavedení vysokého napětí korónová plasma. V důsledku nízkého

teplotního korónového výboje dochází ke změnám na povrchu adherendů. Samotný proces bývá rychlý, koróna však z povrchu neodstraňuje organickou kontaminaci a navíc produkuje velké množství ozónu, jež je značně škodlivý pro lidské zdraví a zároveň silně korozivní pro kovy.

Podobně funguje metoda **atmosférického tlaku plazmy**. Plazma je definována jako směs elektronů a částic kladně i záporně nabitých, ale i neutrálních. Představuje vlastně materiálový stav, jenž je více nabitý, než standardní skupenství. Technika se zakládá na plazmovém výboji, jenž vytváří hladký (nediferencovaný) oblak ionizovaného plynu bez viditelných elektrických vláken. Jedná se o jeden z nejučinnějších způsobů, jak čistit, aktivovat či potahovat povrchy kovů (např. hliníku a titánu), plastů a skla. Vysoká dynamičnost v obecném hledisku zlepšuje přilnavost lepidel, barev, laků či inkoustů, jelikož povrchy jsou aktivovány vznikem funkčních skupin karbonylového a hydroxylového typu (to je výhodné pro aplikaci bioadheziv, hlavně na bázi polysacharidů). Výhodou této techniky je skutečnost, že princip doprovází používání nižšího napětí, než v případě koróny. Schéma příslušného zařízení je uvedeno na *Obrázku 3*.



Obrázek 3: Schéma zařízení pro povrchové úpravy plazmou [23]

Součásti zařízení pro povrchové úpravy plazmou:

A. systém operující s plynem: 1 - kontrolní zařízení pro odečet hmotnostního průtoku plynu; 2 - regulátor hmotnostního průtoku plynu; 3 - zásobní zařízení s argonem; 4 - rotační čerpadlo; 5 - olejové difúzní čerpadlo

B. plazmový reaktor: 6 - uzemněná elektroda; 7 - nabitá elektroda; 8 - reaktor

C. odpovídající síťový systém: 9 – zdroj napětí; 10 - zdroj elektrické energie

Existují i další praktiky povrchových úprav. Za zmínku stojí např. ošetření adherendů pomocí **ultrafialového záření**. Jedná se o ekonomicky vcelku nenáročnou metodu, která nevyžaduje žádná další periferní zařízení. Ultrafialové záření se podle vlnové délky dělí na UV-A, UV-B a UV-C, přičemž poslední zmiňovaný druh vykazuje nejmenší vlnové délky v rozmezí 100-280 nm. Pro účely modifikací povrchů polymerních adherendů lze využít právě UV-A a UV-B lampy, jelikož fotodegradace většiny polymerních materiálů probíhá právě v oblasti vlnových délek 290-400 nm. [16,22,23]

Kvalitu připravených povrchů je vhodné před aplikací adheziv zkontrolovat. Kontrola může probíhat nejrůznějšími způsoby, tedy jak destruktivními, tak nedestruktivními. Zde je pár příkladů nedestruktivních metod:

A. Vizuální kontrola – zprostředkovává přehled o homogenitě upraveného povrchu (zdali nejsou přítomny nežádoucí skvrny a stíny), jeho případných poškozeních (škrábance, otěry aj.), rozměrech součástí a jakékoli kontaminaci cizími látkami.

B. Zkouška povrchového odporu – provádí se v případě, jsou-li znečištěné oblasti stále zřejmé (obvykle po úpravě otryskáním a otěrem)

C. Zkouška odolnosti vůči vodě – nachází své uplatnění opět po úpravách otěrem či otryskáním. Na zkoušený povrch je dopravena voda a sleduje se její chování, které může prozradit přítomnost kontaminantů. Kvůli svému charakteru čelí kritice pro údajný nedostatek citlivosti a objektivity. [24]

2.9 Metody aplikace lepidel

Každý druh lepidla vyžaduje jiný způsob aplikace, v praxi je nezbytné brát v úvahu dostupné formy lepidel, zamýšlené metody aplikace, viskozitu používaného lepidla, náklady na potřebná zařízení, design spoje, pořadí lepení v celkovém souboru prováděných činností a spoustu dalších faktorů. Obecně jsou adheziva dostupná ve formě kapalin o různých viskozitách, prášků, pevných látek, tmelů, past, filmů a podobně. Adheziva můžeme na místo určení nanášet válečkem, kartáčem, těsnicí nebo stříkací pistolí, stěrkou i máčením. V následujících odstavcích jsou uvedeny příklady aplikace různých druhů adheziv:

A. Tekutá adheziva – k jejich aplikaci se běžně volí štětec, jemný malířský váleček či máčení. Viskóznější lepidla se snadno nanášejí stěrkou, směšovacími /vytlačovacími pistolemi nebo plastovými stlačovacími lahvičkami a zkumavkami. Drobná zařízení podobná kulič-

kovému peru nebo injekční stříkačce potom umožňují vytváření velmi úzkých adhezních linií. Na velké plochy je vhodné aplikovat lepidla stříkáním, válcováním nebo stěrkováním. Pro selektivně vybrané oblasti se stává užitečným i sítotisk.

B. Pastová a tmelová lepidla – zde je možná aplikace hladkým či zoubkovaným zednickým hladítkem, vytlačovacím zařízením či nožovým válečkem. Některá adheziva disponují přísadou v podobě tixotropní látky, která během nanášení a vytvrzování zabraňuje stékání adheziva a tím i vzniku průvėsů. Díky tomu je aplikace možná i ve svislých nebo nadzemních plochách bez potřeby větších čistících procesů. Výhodnou se jeví také aplikace lepidla ve tvaru tzv. trojúhelníkové housenky, kdy se nanesené adhezivo a lepené povrchy následně spojí tlakem. Při takovém postupu totiž nevznikají vzduchové kapsy.

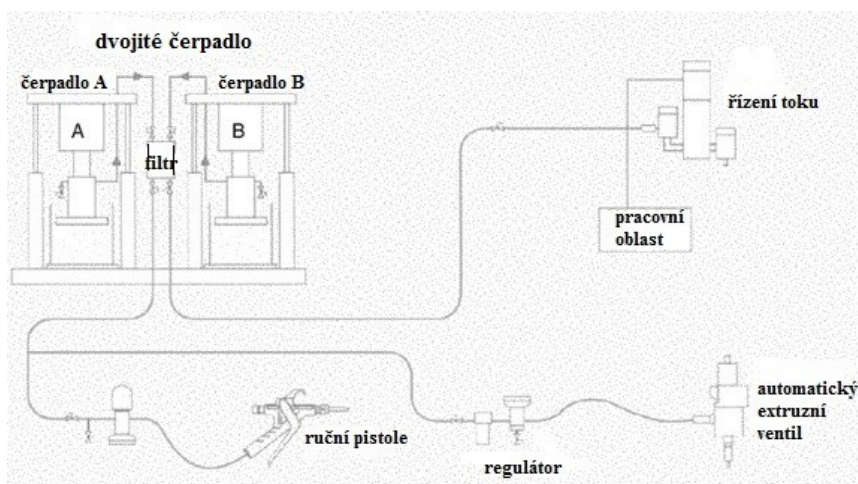
C. Pevná lepidla – je-li lepidlo ve formě prášku či jiné formy pevného stavu, nechá se povrch adherendů zahřát mírně nad teplotu tání lepidla. To je pak aplikováno na zahřátý povrch, kde taje. Lze využít také plamenové speciální stříkací pistole, nikdy však nesmí dojít k přehřátí lepidla.

D. Filmová lepidla – používají se především v leteckém průmyslu. Dodávají se ve formě rolí nebo listů, z nichž jsou adheziva vyřezávána ve vhodném tvaru. Jakmile je lepidlo umístěno mezi lepené povrchy, nastává jeho aktivace teplem či rozpouštědlem. U produktů vyžadujících vysokou pevnost spoje přispívá k účinnosti aplikace ještě vyvíjení tlaku. Výhodou popisovaného způsobu nanášení je spoj s relativně rovnoměrnou tloušťkou a hmotností na jednotku plochy.

Téměř všechna lepidla a těsnicí materiály lze aplikovat pomocí **extruze**, tedy vytlačování skrze otvor, štěrbinu či matici. Každý druh adhezivního materiálu však vyžaduje vyvinutí různě velkého tlaku, přičemž volba jeho hodnoty závisí na reologických charakteristikách aplikovaného adheziva. Ze zmíněných otvorů a štěrbin může lepicí nebo těsnicí směs unikat v podobě perliček, teček, čárek či celých pásů (podle očekávané funkce spoje a jeho rozměrů). Extruze tekutých lepidel se provádí při tlaku až několika barů, napomáhá při uzavírání kartonů, čistém lepení v dřevozpracujícím průmyslu nebo nanášení lepidel do otvorů, kam se posléze připevní hmoždinky. V případě pevných a viskózních lepidel je zapotřebí výkonné čerpadlo, u kterého často nechybí stírací lišta. Ta slouží k vyprazdňování adheziva z bubny, aby v něm neulpívalo. Přítomná hadice by měla odolávat tlaku 200 až 300 barů. Tak lze zpracovávat např. různé tmely (pro čelní skla, izolovaná

dvojitá okna aj.). Extrudovat se samozřejmě dají i polotekutá lepidla, a to při tlaku 6 bar. Níže umístěný *Obrázek 4* poskytuje schéma extruzního zařízení s ruční pistolí a dvojitým čerpadlem pro vysoký průtok lepidla.

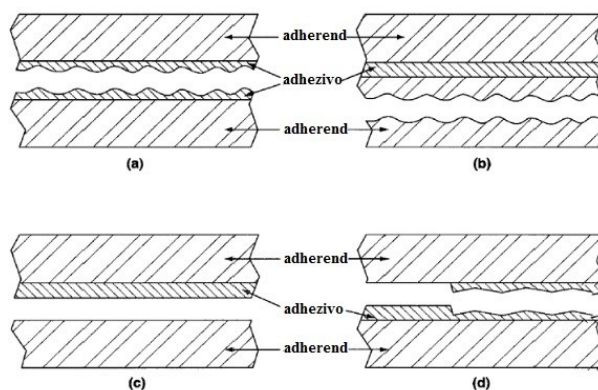
Existují i další techniky spojené s aplikací adheziv, jako např. zesíťování u termoplastických materiálů a řada dalších procesů. [18,25,26,27]



Obrázek 4: Extruzní zařízení s dvojitým čerpadlem [27]

2.10 Selhání lepeného spoje

Obrázek 5 (nacházející se na následující straně) popisuje čtyři situace selhání lepeného spoje, přičemž existují dva základní principy vysvětlující narušení či dokonce zánik lepeného spoje. **Adhezní selhání** lze popsat jako mezifázovou poruchu v těsné blízkosti rozhraní mezi lepidlem a jedním z adherendů, která obvykle poukazuje na slabou hraniční vrstvu. Adherend se tedy může ze soustavy zcela odloupnout (c). **Kohezním selháním** se rozumí fyzikální separace, kdy se rozpadá buďto struktura adheziva (a), nebo některého ze slepených adherendů (b). V praxi převládá právě druhý uvedený mechanismus, ale zdaleka nejčastěji je defekt spoje způsoben kombinací obou jevů (d). Oba druhy mohou být způsobeny chybnými výrobními nebo aplikačními procesy či jinými okolnostmi. [7,28]



Obrázek 5: Principy selhání lepeného spoje [7]

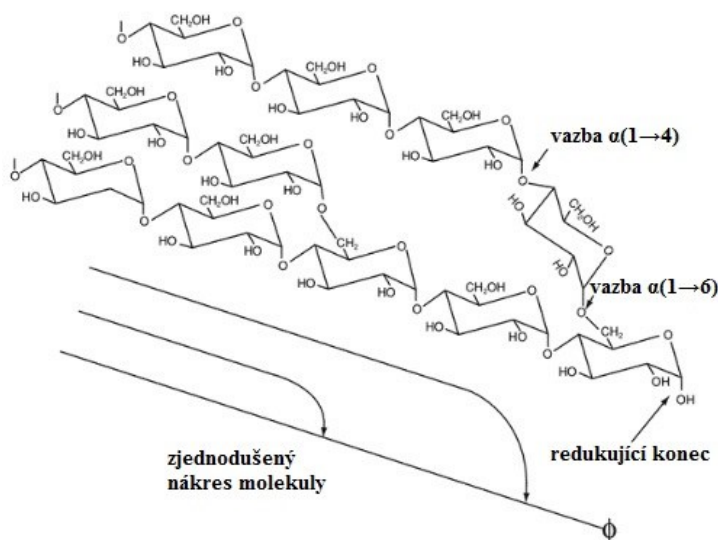
2.11 Přehled adheziv na bázi přírodních polymerů

Následující stať je věnována přehledu významných druhů adheziv na bázi přírodních polymerů. Obecně platí, že jejich hlavními složkami mohou být polysacharidy (škrob, celulóza a jejich deriváty, arabská guma atd.), proteiny (kolagen, elastin, albumin, kasein aj.) nebo třeba polyfenolické sloučeniny (lignin, třísloviny) [29]

2.11.1 Adheziva na bázi škrobu a jeho modifikovaných forem

2.11.1.1 Základní fakta o škrobu

Škrob představuje průmyslově hojně využívaný přírodní polymer získávaný především z rostlinných zdrojů, kde slouží jako zásobní polysacharid. Skládá se ze dvou polysacharidových podjednotek – amylozy a amylopektinu. Obě složky sestávají z molekul glukózy rozličných tvarů a velikostí, přičemž na základě poměru těchto složek lze určit botanický původ škrobu. Amylóza se vyznačuje relativně dlouhou lineární řadou molekul α -glukózy, které asi z 99 % spojuje vazba $\alpha(1\rightarrow4)$, zbytek tvoří vazby $\alpha(1\rightarrow6)$. Chemická struktura amylozy se vyznačuje větvením na každé deváté až dvacáté podjednotce, přičemž jednotlivé řetězce se za normálních podmínek skládají 200-700 α -glukózových podjednotek (molekulová hmotnost amylozy činí 105-106 Da). Amylopektin pak ve škrobu vystupuje jako vysoce rozvětvený polysacharid, jehož podjednotky se z 95 % spojují vazbou $\alpha(1\rightarrow4)$ a zbytek tvoří vazby $\alpha(1\rightarrow6)$. Molekulární struktura škrobu je vyobrazena na *Obrázku 6* na následující straně.



Obrázek 6: Molekulární struktura škrobu

Z hlediska morfologie lze škrob charakterizovat jako směs volných amorfních oblastí uložených do vysoce krystalických sfér vytvořených v důsledku systému vodíkových můstků mezi jednotlivými molekulami škrobu. Jelikož krystalické fáze znemožňují pronikání vody a dalších chemikálií do struktury škrobu, vykazuje tato sloučenina nižší reaktivitu. U některých druhů aplikací by jeho vlastnosti nebyly zcela žádoucí, proto vznikla potřeba vyvinout různé modifikační techniky pro snížení krystalinity škrobu. Mezi ně se řadí rozličné chemické postupy (např. oxidace, esterifikace, kationizace a některé další), fyzikální úpravy (mechanická, mikrovlnná nebo ultrazvuková aktivace, provádět lze i úpravy pomocí kombinace tepla a vlhka) a v neposlední řadě také různá enzymatická ošetření. V rostlinných tkáních jsou amyulóza a amylopektin uloženy ve formě různě velkých granulí o různorodých tvarech (např. kulovitý či diskovitý tvar u pšenice, žita, ječmene a rostlin druhu Triticeae obecně). Škrobové granule disponují póry, jež jsou tvořeny neredukujícími konci amyulózy a amylopektinu. Tyto kanálky se orientují do středu zrna a spojují centrální dutinu s vnějším s okolím. Právě díky umožnění prostupu molekul určitých látek je možné provádět chemické či enzymatické modifikace a měnit tak vlastnosti podle konkrétních požadavků a druhů aplikací.

Škrob se získává z různých přírodnin. Průmyslově nejpoužívanější surovinou pro jeho získávání se staly brambory, jelikož jednoduchost procesu spočívá ve využití protiproudé mycí linky, kde je škrob oddělován od škrobového mléka. Získávání může být i z dalších plodin, např. rýže. V tom případě dochází k odstranění proteinů, hlavně glutenu, a dalších vedlejších látek pomocí přidavku vhodných látek jako např. NaOH (takový postup se nazývá

máčením) a následného koncentrace a sušení. Dále se může extrahovat z kukuřice, cereálií, pšenice, hrášku a dalších plodin. Získaný škrob nachází široké uplatnění v průmyslu i mimo něj, jeho aplikace pokrývají potravinářství, výrobu papíru, aditiv, lepidel a řadu dalších užitečných sfér působnosti. [30,31,32]

2.11.1.2 Aplikace adheziv na bázi škrobu a jeho modifikovaných forem

Taková adheziva byla objevena v souvislosti s hydrolyzou škrobu působením polyvinylalkoholu v alkalických nebo kyselých podmínkách při různých teplotách zpracování. I přes četné výhody, jako jsou nízká cena, snadná dostupnost výchozí roviny, netoxická povaha a biologická rozložitelnost, však nebyla lepidla na bázi škrobu příliš průmyslově využívána. Mohou za to hlavně nedostatky ve smyslu nízké odolnosti vůči vodě, nestability při skladování a mechanických vlastností (především viskozity). Problémové faktory se podařilo upravit do vyhovujících poloh v důsledku výše zmiňované modifikace zrnem škrobu. Kyselá hydrolyza (pomocí HCl, H₂SO₄ aj.) štěpí glykosidickou vazbu, čímž se snižuje M_w obou složek (to ovlivňuje také reologické vlastnosti), zatímco teplota želatinace a enthalpie se naopak zvyšují. Naproti tomu alkalická činidla jako NaOH či KOH redukuje relativní krystalinitu a obsah dvojšroubovice. Experimentální měření potvrdila rovněž vliv teploty na vlastnosti škrobových lepidel. Nejvyšší pevnosti adhezní vazby lze dosáhnout při 40 °C. [33]

Lepidla na bázi škrobu a jeho modifikovaných forem se používají zejména v celé řadě různých aplikací, v následujících odstavcích je uvedeno několik příkladů:

A. Obalový průmysl – hlavní oblastí pro použití škrobových lepidel se v praxi stala výroba vlnité lepenky pro účely přepravy zboží. Lepidla používaná v této oblasti lze připravovat ze surové mouky či surového škrobu, hojnější zastoupení však jeho zaujímá úprava pomocí kyselých činidel, kdy dochází ke štěpení řetězců na menší segmenty. Jako výsledná surovina pro přípravu lepidla posléze vystupuje, v závislosti na reakčních podmínkách, jeden ze dvou možných typů škrobu, a to tekutý, nebo vroucí. Kromě toho není vyloučen ani vznik dextrinů. Zmíněné škroby se často následně míchají s alkalickými přísadami, běžně se jedná o boritanové soli, křemičitan nebo hydroxid sodný, či jiné látky podobné povahy. Obvyklý výrobní postup představuje suspendování neželatinovaného kukuřičného škrobu na tenkém škrobovém nosiči, v případě nahřívání a tlaku nastává okamžitá želatinizace i při velkovýrobních nárocích. Mezi další funkce škrobových lepidel v obalovém průmyslu patří

těsnění u obalů a kartonů, navíjení spirálových trubek a švů, podíl na tvarování sáčků a podobně. Za zmínku dále stojí lepení štítků na skleněné láhve pomocí lepidla zvaného „jelly gum“ (takové lepidlo je opět alkalicky upraveno). Krabice jsou lepeny adhezivou na bázi šlechtěného škrobu obsahujícího vysoké množství amylózy. Škrobová lepidla obecně jsou nositeli cenných vlastností, jelikož jsou snadno aplikovatelná. Za jejich nespornou výhodou se považuje příznivá pořizovací cena. Mimo to vykazuje škrob vynikající přilnavost k papíru, postrádá termoplastický charakter, na druhé straně však bývá oceňován i pro svou tepelnou odolnost a ekologičnost. Z důvodu dalšího vylepšení vlastností se do diskutovaných lepidel přidávají aditiva (např. změkčovadla či plniva). Ta mají za úkol zlepšovat adhezi, snižovat teplotu želatinizace nebo zvyšovat resistenci proti vodě. [34]

B. Vazba knih – ať už se jedná o knihy, časopisy, magazíny, knihy s měkkým nebo pevným obalem či jiné tiskoviny, vazebným operacím napomáhá trh nabízející vysoce výkonná lepidla. K tomu se většinou používají blokové polymery a ethylenvinylacetát (EVA). Škrobová lepidla a pasty se využívají např. pro opouzdření a tvorbu výztuže ve smyslu připojení papíru či fáčoviny ke hřbetu knihy. Aplikují se při pokojové teplotě a tuhnou mechanismem ztráty vodné složky. Lepidla pak musí plnit hlavní očekávání, kterými jsou flexibilita a schopnost udržovat svou funkci při nízkých i vysokých teplotách. [35]

C. Průmysl architektonických materiálů – ať už se jedná o lepení dřevěných komponent, nátěrové hmoty, náhrady cementových materiálů, nebo třeba fixaci keramických výrobků, všude tam nacházejí uplatnění modifikované formy škrobu (oxidované, síťované, porézní, kopolymerizované aj.). [36]

Dextrinová lepidla vznikají ze škrobu, jenž se nechá depolymerizovat kyselinou a/nebo působením tepla. Následuje repolymerizace molekul, během níž se vytváří vysoce rozvětvené struktury. Takové struktury jsou rozpustné ve vodě, míru rozpustnosti předurčuje právě působení kyseliny (tepla). Dextrinová lepidla jsou velmi různorodou skupinou materiálů vyznačujících se rozličnými vlastnostmi i aplikačními možnostmi, adhezní účinky lze zkvalitnit např. přidáním boraxu. Obecně poskytují kvalitnější adhezní spoje a jsou méně vodnatá než škrobová lepidla, proto rychleji schnou. Aplikují se ve větší míře v obalovém průmyslu při lepení materiálu na papírové bázi (např. sáčků a pytlů), ovinování trubek nebo vysokorychlostním lepení štítků a etiket u plechovek a láhví. [37]

2.11.2 Adheziva na bázi jiných polysacharidů

Kromě škrobu se pro přípravu používají i jiné polysacharidy. Původci adhezních vlastností této skupiny látek (včetně zmíněného škrobu) jsou zejména jejich chemická struktura, vysoká molekulová hmotnost a polární funkční skupiny. Polysacharidy vyznačující se přítomností etherových, hydroxylových či karboxylátových funkčních skupin tvořících polární vodíkové vazby dobře adherují k dřevu a kovům s vysokou povrchovou energií. Hydroxylové a karboxylátové funkční skupiny představují dějiště chemických modifikací a síťování v případě potřeby zlepšení adheze. V obecném smyslu platí, že lepidla na bázi přírodních sloučenin vykazují slabší adhezní účinky než ta syntetická, komerční polysacharidy pullulan a NaCMC jsou však schopny překročit pevnost vazby mnohých syntetických adheziv. Kvalitní spoje poskytují i chitosanová lepidla, jimž je věnován odstavec uvedený níže. [38]

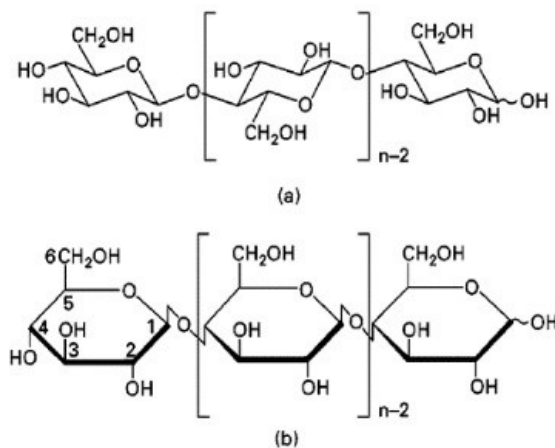
2.11.2.1 Adheziva na bázi chitosanu

Díky své biokompatibilitě, odolnosti vůči vodě a charakteristice uvolňování nalezla chitosanová lepidla uplatnění ve farmaceutických a medicínských aplikacích, kde slouží pro účely slizničního podávání léčiv, mukoadheze nebo regenerace tkání. Obory tkáňové inženýrství (především kožní sféra) využívají k výrobě obvazů a léčení měkkých tkání fotozesíťovaný chitosan obohacený o azidové a laktózové struktury. Jako zajímavost lze uvést, že experiment s chitosanem modifikovaným foto-zesíťovanou kyselinou azidobenzoovou a konjugovaným s peptidem označovaným jako QHREDGS potvrdil, že takový produkt podporuje přisedání a přežívání krysích neonatálních buněk. [38]

2.11.2.2 Adheziva na bázi celulózy

Celulóza má obrovské zastoupení v živých organismech, zejména pak v rostlinných pletivech (v surové bavlně a lnu je obsah vyšší než 90 hmotnostních procent), v menší míře u mořských organismů, mikroorganismů a dokonce i u bezobratlých. Struktura ve formě lineárního homopolymeru se skládá z D-glukózových podjednotek spojených glykosidickou vazbou $\beta(1 \rightarrow 4)$ - viz struktura celulózy na *Obrázku 7*. V přírodě celulóza tvoří systém jednotlivých vláknitých řetězců, a jelikož se v její struktuře vytváří síť intra- a intermolekulárních vodíkových vazeb, vzniká tak sklon k uspořádaným strukturám těchto vláken. Celkový útvar má ale nepravidelný makromolekulární řád. Oblasti s nižším řádem vykazují amorfni povahu, oblasti s vyšším řádem jsou pak krystalické. Na chemické reaktivitě celulózy se podílí především volné hydroxylové skupiny a náchylnost glykosidických vazeb k

hydrolytickému štěpení. Díky tomu lze provádět mnohé fyzikální i chemické úpravy, jako např. síťování, esterifikace, nitrace, acetylace a jiné úkony měnící strukturu i vlastnosti původní sloučeniny. Získává se ze dřeva, a to elucí ligninu a většinou i pektinu.



Obrázek 7: Chemická struktura celulózy (dva možné zápisy)

Samotná celulóza nenachází uplatnění coby báze pro výrobu lepidel, pro adhezni (ale i jiné) účely bývá nevyhnutelná nejčastěji chemická modifikace jejích vláken. Takový proces se označuje termínem funkcionalizace vláken a kromě zlepšení vlastností samotného produktu přináší i vliv na bezpečnost obecně. Lepidla na bázi modifikované celulózy zastávají významnou roli kupříkladu v rámci medicínských bioadheziv pro dodávání léčiv na několika genetických membránách. Zde výborně poslouží adheziva na bázi etherů celulózy v případě očních, nosních, trans-dermálních a jiných aplikacích. Novější typy lepidel obsahují ve své struktuře aniontové deriváty etherů celulózy, jako je např. NaCMC (sodná sůl karboxymethylcelulózy), nebo neiontové ethery celulózy, přičemž výsledné směsi se označují zkratkami HPC (hydroxypropylcelulóza), CMC (karboxymethylcelulóza) či HPCM (hydroxypropylmethylcelulóza). Adhezni sílu lepidla pak charakterizují jeho schopnost absorbovat vodu z hlenové jednotky a závislost na pH okolí. Značnou výhodou adheziv na bázi etherů celulózy (zejména v případě HPC a NaCMC) je menší závislost pevnosti adhezniho spoje a doby jeho vzniku na pH než u jiných typů polymerních adheziv. Celulóza triacetát nachází své uplatnění při výrobě lepidel, nátěrů, tiskařských barev a dalších úkonech. Za zmínku stojí i fakt, že celulózové ethery se používají také jako přísady do suchých práškových malt, kde koordinují proces vytvrzování a podporují protiskluzné chování lepidel na dlaždice. [39,40,41,42]

2.11.2.3 Produkty mikroorganismů

K adhezním účelům slouží také extracelulární polysacharidy a jejich směsi s jinými látkami izolované z mikroorganismů. Zde je pár příkladů takových adhezních směsí:

a) *MB adhezivo* – polysacharidová složka lepidivé směsi činí 95 %, další 2 % pak připadají na proteiny a zbytek tvoří jiné chemické látky. V experimentálních podmínkách, tedy při teplotě 22 °C a relativní vlhkosti 53 %, se podařilo zjistit, že pevnost vazby daného bioadheziva (závislou právě na relativní vlhkosti a jiných faktorech) lze srovnávat s komerčními lepidly na bázi polyvinylacetátu. Odolnost proti vlhkosti může být významně zvyšována částečnou acetylací polysacharidové složky pomocí acetanhydridu.

b) *SB adhezivo* – vykazuje ještě lepší adhezní vlastnosti než předešlé MB adhezivo, jimiž se ještě více přiblížilo k charakteristikám výše zmíněných polyvinylacetátových lepidel.

c) *Pullulan* – jedná se o extracelulární mikrobiální adheze schopnou sloučeninu rozpustnou ve vodě. Strukturu tvoří D-glukózové podjednotky lineárně spojené vazbou (1→4), jež sestávají zejména z opakujících se maltotriosových podjednotek vázaných vazbou (1→6). Adhezivo produkují plísňové kmeny *Pullularia Pullulans* a *Aureobasidium Pullulans*. Adhezní vlastnosti byly zkoumány na listových površích, přičemž pullulan získaný z chlamydospor disponoval lepšími výsledky než ten z blastospor. Předmětem zájmu se staly také pullulanové deriváty, jež by šlo prakticky používat k lepení papíru. [38]

2.11.2.4 Adheziva na bázi modifikované arabské gummy

Arabská guma, získávaná ze stromů *Acacia*, se vyznačuje svou komplexní strukturou složenou z polysacharidových a zčásti i proteinových komponent. Roubovaný kopolymer na bázi arabské gummy a L-mléčné kyseliny (připraven mikrovlnným ohřevem) lze považovat za adhezivo vhodné pro žulové a skleněné materiály, přičemž smyková pevnost spoje je vynikající ve srovnání s ostatními bioadhezivy. Z experimentálních testů vyplývá, že nejvyšší smykové pevnosti lepidlo dosahuje při desetiminutové kompresi. [43]

2.11.3 Adheziva na bázi proteinů

Termínem proteiny se označují přírodní, biologicky odbouratelné polymerní látky, jež se nacházejí v obnovitelných zdrojích. Ty mohou být rostlinného, živočišného či dokonce bakteriálního původu.

Jejich struktura bývá popisována čtyřmi úrovněmi. **Primární struktura** udává sekvenci aminokyselin (dále jen AMK) spojených peptidovou vazbou do lineárního řetězce. Počet AMK tvořících různé proteiny dosahuje dvaceti kusů. **Sekundární struktura** charakterizuje prostorové uspořádání proteinů do tvarů šroubovic, listů, otoček, smyček a náhodných cívek, přičemž nejrozšířenějšími jsou první dva zmíněné typy. Ve šroubovici se nachází 36 AMK zbytků tvořících 10 otáček. Atomy páteřní struktury pevně spojují van der Waalsovy interakce, šroubovice je pak vyztužena vodíkovými můstky. Listová struktura sestává ze dvou sousedních řetězců propojených opět vodíkovými vazbami. **Terciární struktura** popisuje uspořádání sekundární struktury proteinu do kompaktnější formy (tzv. globule), která může být nositelem biologické funkce. Globule proteinů rozpustných ve vodě se skládají AMK s hydrofobními postranními řetězci směřujícími dovnitř útvaru, vnější část (tedy povrch) naopak převážně hydrofilní AMK, které zprostředkovávají interakce s vodním prostředím. Poslední úroveň, tedy **kvartérní struktura**, charakterizuje spojení jednotlivých terciárních struktur do jednoho celku, přičemž soudržnost jednotek zajišťují nekovalentní vazby. Proteiny dodržující zmíněný strukturní systém se označují jako nativní, jelikož v této formě jsou přítomny v živých organismech. Vlivem vnějších podmínek, jako např. změna pH nebo teploty, ozařování, působení vysokofrekvenčních vln či rozpouštědla a jiných faktorů vede k rozrušení prostorové struktury proteinu a tím i ztrátě jeho nativních funkcí. Tento děj se **nazývá denaturací** a může být vratný i nevratný. [44]

2.11.3.1 Adheziva na bázi kolagenu

Nemalá část lepidel má svou strukturu založenou na již zmíněném kolagenu. U obratlovců se diferencoval na deset různých typů, z nichž každý se vyznačuje specifickými vlastnostmi i umístěním (kůže, šlachy, kosti, krevní stěny atd.). Ve všech případech ale pospojované AMK tvoří tři polypeptidové řetězce, jež zaujímají tvar spirály. Spirálovitý tvar vzniká v důsledku dodržení stereochemických úhlů a je udržován vodíkovými vazbami. Tyto polypeptidové řetězce se poté ukládají do jednoho globálního útvaru, kterému se říká trojitý helix (tropokolagen). Blízké umístění polypeptidových řetězců v této struktuře zabezpečuje absence postranního řetězce v AMK glycinu, ačkoli on sám zastává důležitou funkci při udržování spirálového tvaru řetězců. Kvartérní struktura, charakterizovaná opakováním tropokolagenových jednotek, pak představuje základ pevné hmoty. [45]

Mezi lepidla na bázi kolagenu patří živočišné klišy. Kolagen se v průmyslu získává extrakcí vodní párou z kůže, kostí či svalové hmoty savců. Zdrojem základních surovin se mohou být také těla ryb či hmyzu. Výroba lepidel si však leckdy nevystačí jen tkáňovými komponentami, proto je vhodné jejich doplnění o živočišné produkty (modelovým příkladem jsou třeba kaseinová lepidla). Zde je přehled průmyslově používaných živočišných lepidel:

a) *Glutinové klišy* - kolagen se nechává reagovat s hydroxidem vápenatým či horkou vodní párou. Tak nastane rozrušení zesíťovaných struktur výchozích molekul kolagenu a částečné zkracování jejich řetězců. Následně je nutné podrobit směs koncentraci (odpařením ve vakuu), přičemž teplota bývá udržována pod hodnotou 100 °C. Připravené lepidlo ve ztuhlém stavu se obvykle krájí na destičky či jiné malé útvary, aby bylo usnadněno sušení, které probíhá až do doby, kdy zbytkový obsah vlhkosti činí 12-15 %. V případě potřeby se při výrobě může vmíchat do zpracovávané směsi také antibakteriální činidlo. Suché adhezivo se těsně před aplikací míchá s horkou vodou, přičemž vzniká 35-50% roztok. Aplikace lepidla se provádí při 60 °C, jakmile teplota klesne na 40 °C, začíná tuhnutí. Při dalším poklesu teploty až pod bod želatinizace (obvykle 25 °C) získávají směsi lepivé účinky a adhezní vazby se vytváří v důsledku dehydratace (odpařováním vody). V případě krátkodobého přehřátí lepidla (ohřev na 100 °C) se snižuje viskozita a tím se usnadňuje jeho nanášení. Výsledný produkt je nutné podrobit konečnému sušení. Po přidavku paraformaldehydu tuhne lepidlo i za tepla, kdy se struktura lepidla síťuje. To zvyšuje odolnost vůči vodě. Adhezivo zpracované za horka nabízí také vysokou elasticitu.

Kvalitní lepidla se tedy z formy extraktů převádí chemickou cestou na želatinový roztok. Kostní extrakty se demineralizují, zatímco k extraktům z kůže se často přidává vápno. Koncentrací a následným sušením pak vzniká želatina stabilní při pokojových teplotách. Lepidla se připravují rozpuštěním želatiny v horké vodě. Poté se aplikují válečkem či stěrkou, nanášený mohou být také tryskáním. Využívají se v obalovém průmyslu, pro lepení laminátů, vazbu knih a sestavování dřevěných kompozitních výrobků, jež je nutné po slepení přetvarovat.

b) *Rybí klišy* – formují se z vedlejších produktů odsolených rybích (hlavně tresčích) tkání. Z důvodu podobnosti vlastností tyto klišy nahradily lepidla na bázi zvířecí kůže v rámci dřevozpracujícího průmyslu, každopádně se jedná o předchůdce materiálů pro domácí aplikace. Na rozdíl od nich se používají ve studené kapalně formě, které při běžných teplotách místnosti negelovají. Dobře se s jejich pomocí lepí sklo, keramika, kovy, dřevo, papír, tka-

niny i kůže, nejvýznamnějšími oblastmi aplikací jsou však lepicí pásy a lepení papírenských materiálů. Rozpouštědla jako aceton pak usnadňují pronikání lepidla do potažených či jinak povrchově upravených materiálů. Výhodou rybích klišů je možnost cyklického zmrazování a rozmrazování bez rizika nežádoucích účinků.

c) *Kaseinová lepidla* – pod názvem kasein se skrývá protein vyskytující se v mléce, z něhož se izoluje kyselým srážením. Molekuly kaseinu tak vytvoří agregáty, jež prochází promýváním a koncentrací. Poté se přidá alkalická látka, čímž se vytvoří pastovitá lepivá hmota. Uchovány však musí být ve formě vysušených směsí. Ty se před použitím opětovně mísí s vodou, následně se vzniklé adhezivo aplikuje za pokojové teploty. Tuhnutí a vytvrzování nastávají vlivem dehydratace a protein postupně přechází v méně rozpustný vápenatý derivát. Ačkoli kaseinová lepidla snáší suché teplo až do 70 °C, vlhkost má negativní vliv na vytvořené spoje (proto se nedoporučuje venkovní užití). Trvanlivost může být prodloužena přidávkem chlorovaných fenylů, latexu nebo dialdehydového škrobu. Mezi aplikační možnosti patří obalový průmysl (nanášení papírových štítků na skleněné láhve), laminování velkých dřevěných trámů pro interní konstrukce a jiné dřevozpracující aplikace včetně nábytkářství.

d) *Albuminová lepidla* – stejně jako v předešlém případě se krevní protein albumin vysráží, vysuší na prášek a následně mísí s vodou, hašeným vápnem či hydroxidem sodným. Vytvrzovat se mohou lisováním za tepla při současně ztrátě vody, jelikož u albuminů dochází k tepelné koagulaci. Vyloučit nelze ani metodu studeného lisování. Albuminová lepidla prokazují účinnost při lepení dřevěných překližek, porézních materiálů (korku), kůže a papíru.

e) *Šelaky* – jedná se o termoplastické pryskyřice získávané z hmyzu. Pro adhezní účely se používají ve formě tavných adheziv nebo se převádí do alkoholických roztoků. Za jejich výhody lze považovat dobré izolační vlastnosti a odolnost vůči vodě, olejům a mastnotě, ačkoli vytvářené spoje nejsou těmi nejsilnějšími. V případě, že netvoří směsi s jinými látkami, vykazují křehkost. S pomocí šelaků se dají lepit porézní materiály, kovy, keramika nebo korek. Z výše uvedených vlastností vyplývá, že se dají uplatnit i při přípravě izolačních vosků. Kromě toho zastávají roli hlavní komponenty cementu de Khotinského. Jako zajímavé řešení lze hodnotit využití šelaků coby alternativní složky pro spojování slídové štěpky, kdy vzniká slídová deska využívaná jako izolace v elektromotorech, generátorech a

transformátorech. Šelaky během své existence zaznamenaly pokles zájmu, a to hlavně kvůli jejich nemalým finančním nákladům.

Z hlediska papírenských aplikací je nutno upřesnit, že adheziva na bázi živočišných produktů se nepoužívají pouze na lepení, ale i na povrchové úpravy papíru, sloužících mimo jiné k vylepšení požadovaných fyzikálních vlastností nebo snížení pórovitosti (papír se tedy potahuje více či méně spojitým filmem). [2,19,29,37,46,47]

Dalšími důležitými adhezivy na bázi proteinů jsou následující zástupci:

2.11.3.2 Adheziva na bázi glutenu

Gluten (lepek) je zásobní protein, jenž bývá v praxi získáván coby vedlejší produkt při izolaci škrobu z pšeničné mouky. Komerčně se prodává v podobě prášku krémového zabarvení, po smíchání s vodou vytváří kohezivní viskoelastickou směs. Gluten je tvořen dvěma složkami – glutenin dodává celému komplexu pružnost a gliadin viskozitu a roztažnost. Díky svým viskoelastickým, přilnavým a termoplastickým vlastnostem se kromě četných potravinářských aplikací využívá k přípravě různých adheziv určených pro lepení dřeva nebo lékařské bandáže a lepicí pásky citlivé na tlak. Jako změkčovadlo může být přidán ve vhodném množství glycerol, vzniklé lepivé směsi vykazují biodegradabilitu, hydrofilní povahu a výbornou přilnavost k povrchům podobného charakteru. Musí být však skladována v příhodných podmínkách, neboť glycerol migrující na povrch adheziva by způsobil jeho předčasné stárnutí. [48,49,50]

2.11.3.3 Adheziva na bázi modifikovaného syrovátkového proteinu

Izolát syrovátkového proteinu, jenž je odvozen od vedlejšího produktu vznikajícího při výrobě sýrů, lze při vhodné modifikaci pokládat za surovinu pro výrobu lepidel na dřevo. Roztok syrovátkového proteinu o koncentraci 40 hmotnostních procent musí být denaturován po dobu 30 minut při 60 °C. Následně se 100 dílů připravené směsi smíchá s 30 díly s roztokem vhodně upravených fenol-formaldehydových oligomerů (PFO). V případě vhodné úpravy PFO nabízí vzniklé lepidlo dobrou odolnost proti vodě a ekologickou nezávadnost. V opačném případě se u překližkových panelů lepených takovým adhezivem doporučují lapače formaldehydových emisí ve formě směsí amoniaku a siřičitanu sodného. [51]

2.11.3.4 Adheziva na bázi sójového proteinu

Sójové proteiny, stejně jako velká část ostatních rostlinných proteinů, slouží jako zásobárna aminokyselin poskytovaných při klíčení semen a syntéze jiných proteinů. Jeho řetězce se asociují, zaplétají a vytváří tak trojrozměrný komplikovaný útvar s relativní M_w v intervalu 300 000- 600 000 Da. Aby taková struktura mohla držet svůj tvar, využívá mechanického zpevnění zabezpečovaného disulfidickými můstky. Sójové proteiny existují ve formě albuminů rozpustných ve vodě, nebo globulinů rozpustných v solných roztocích (což je častější případ). Co se týče vlastností proteinu, při působení výše vyjmenovaných faktorů podléhá denaturaci, v nativním stavu se vyznačuje hladkým a homogenním povrchem lomu a hydrofilní povahou. Proto je voda považována za hlavní změkčovadlo.

Sójových proteiny a jejich upravené podoby lze využít pro přípravu lepidel určených pro vázání různých vláken, recyklovaných novin či lepení dřeva. Ačkoli jsou spoje poskytované diskutovanými lepidly dosti pevné, v praxi se často využívá alkalická modifikace za účelem zvýšení odolnosti proti vodě i dalšímu zkvalitnění adheze. V kombinaci s fenol-resorcinol-formaldehydovou pryskyřicí dochází k urychlení vytvrzování. Při vhodné modifikaci lze aplikace rozšířit také na těsnění, balení, lepení etiket, montáž tapet i na lepidla pro slévárenský průmysl. [52]

2.11.4 Adheziva na bázi jiných přírodních sloučenin

Z dalších přírodních sloučenin mohou pro výrobu lepidel posloužit například:

2.11.4.1 Pryskyřičná adheziva na bázi fenolů

Existují dvě skupiny látek důležitých pro přípravu lepidel. V případě **ligninů** se jedná o velmi rozšířenou rostlinnou složku. Jeho strukturu tvoří komplexní, nepravidelný soubor fenyl-propanových podjednotek. V přírodě se nachází především v dřevěných částech rostlin. Průmyslově se získává při výrobě papíru v podobě vedlejšího produktu během rozvlákňování dřeva. Lepidla na jeho bázi nahradila u dřevozpracujícího průmyslu adheziva na bázi ropných produktů (především na bázi močoviny nebo fenol-formaldehydu). Důvodem byly neblahé dopady na životní prostředí, jako podíl na globálním oteplování, acidifikace, tvorba fotochemických oxidantů a další zásahy do environmentální rovnováhy. Ligninová lepidla lze v některých případech používat na lepení laminovaných dřevěných nosníků, překližek, různých desek a jiných dřevěných objektů v podobě pryskyřičných materiálů.

Extrakce kůry jehličnatých i listnatých stromů poskytuje dvě frakce dalších typů polyfenolických látek – hydrolyzovaných a kondenzovaných **taninů (tříslovin)**. První typ slouží v menší míře jako náhražka fenolů v polyfenolických pryskyřičných lepidlech. Kondenzované taniny ovšem lépe reagují s formaldehydem či fenol-formaldehydem za vzniku vodotěsných lepidel pro aplikaci za studena. Takové třísloviny i celá kůra se dají „zkapalnit“ ve fenolu v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Výhodou popisovaného přípravku je možnost aplikace přímo na dřevo, aniž by se tříslovina musela nejdříve izolovat. [53,54,55]

2.11.4.2 Adheziva na bázi přírodního kaučuku

Přírodní kaučuk (NR), z chemického hlediska cis-1,4-polyisopren, se ve formě latexu vyskytuje v rostlinách patřících do čeledí Moraceae, Apocynaceae, Euphorbiaceae a Compositae. Nejdůležitějším zdrojem se stal strom *Hevea brasiliensis*. Lepidla na bázi NR mívají většinou vodný základ, polymerní složka a aditiva tedy setrvávají ve stavu emulze. Jelikož je jediným těkavým činidlem voda, lepidla splňují ekologické požadavky. Samotný NR vykazuje nízkou schopnost adheze. Aby lepidla na jeho bázi fungovala podle očekávání, musí se NR opět chemicky modifikovat. Po navázání některých druhů pryskyřic, konkrétně třeba kalafunové, akrylové či na ropném základu, vzniká kvalitní základ pro lepidla citlivá na tlak. V Malajsii platí za dobře dostupné aditivum palmový olej, proto se zrodila myšlenka připravovat lepidla z NR s přídavkem alkydů na bázi daného oleje. Experimentální měření prokázala dobré lepidivé vlastnosti u směsí, kde je právě NR dominantní látkou.

Adheziva založená na NR vynikají svou samotěsnicí schopností podmiňované vyvíjením tlaku v oblasti budoucího spoje (patří tedy mezi lepidla citlivá na tlak) V takovém případě se jedná o tzv. studené lepení. Na trhu lze popisovaný mechanismus lepení zpozorovat u výrobků v podobě různých samo-těsnících obalů a pouzder, nebo dokonce obalů od bonbonů a jiných cukrovinek. [56,57]

2.11.4.3 Adheziva na bázi terpenových pryskyřic

Terpenové pryskyřice představují další látky na bázi přírodních monomerů. Obvykle jsou lehké a rozpustné ve většině běžných rozpouštědel. Vyznačují se kompatibilitou s jinými pryskyřicemi a polymery (což usnadňuje jejich modifikaci), poskytují výborné adhezivní vlastnosti. Dostupné jsou jak ve formě viskózních kapalin, tak i pevných látek. V různých podobách se terpenové pryskyřice používají jako pojiva, filmotvorné, ochranné či fixační prostředky, ale nejdůležitějšími aplikacemi jsou právě lepidla (konstrukční, tavná, nebo

citlivá na tlak), tmely, nebo nátěry (barvy, laky, značení silni). Aplikace však pokrývají i tiskařské barvy a vytvrzování betonu. Z přítomnosti terciárního uhlíku vyplývá velká citlivost na oxidační děje, proto tato lepidla vyžadují přídavek antioxidantů. [58]

2.12 Shrnutí kapitoly

Cílem této kapitoly bylo charakterizování adheziv na bázi přírodních polymerů z hlediska jednotlivých druhů, vlastností, procesů a jevů s nimi spojenými a jejich srovnání se synteticky připravenými směsmi coby silnou, avšak novodobou konkurencí.

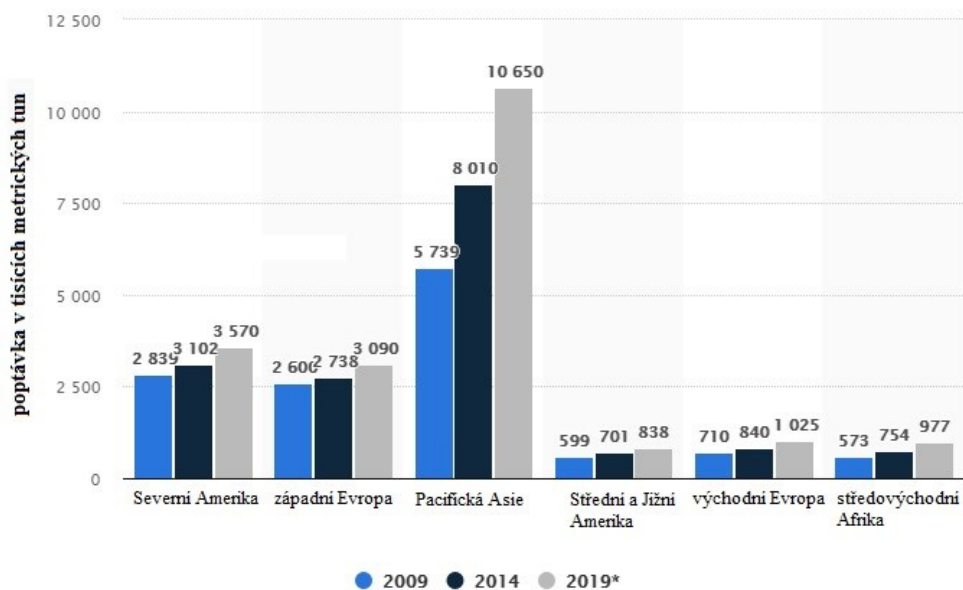
Adheziva na bázi přírodních látek sdílí hodně aspektů spolu se syntetickými lepidly, zejména v rámci mechanismů samotné adheze (viz přehled adhezních teorií na začátku kapitoly), výroby a aplikační metodiky. Podobnosti lze najít i v oblastech uplatnění, jelikož bioadheziva neustále konkurují širokému spektru těch syntetických. V čem se však od sebe zmíněné skupiny výrazně odlišují, jsou dopady na lidské zdraví i celý ekosystém. Lepidla na bázi přírodních polymerů bývají často rozpustná ve vodě, čímž dochází ke značné eliminaci množství unikajících těkavých látek (např. VOCs), které by mohly představovat nebezpečí pro lidské tělo nebo životní prostředí. Lepidla se v obecném smyslu vyrábí nejčastěji mícháním, kdy jsou k základní lepidivé složce přidávána různá aditiva jako rozpouštědlo a mnohé modifikační prostředky sloužící k upravení vlastností dle aktuálních požadavků. Právě přídatné látky se hojně vyskytují ve směsích založených na přírodních produktech, neboť v některých případech (např. odolnosti vůči vodě a povětrnostním vlivům) vykazují bioadheziva horší výsledky než uměle připravené sloučeniny, pokud jsou smíchány pouze s rozpouštědlem. Poté, co lepidlo obstojí ve zvolených testovacích dějích (může se jednat o různá experimentální měření, nebo třeba jen snadnou a rychlou vizuální kontrolu lepeného spoje), je nutné na základě jeho charakteristik zvolit vhodný způsob aplikace. Nanášení může probíhat manuálně (tedy stěrkami, štětci, válečky a podobně) nebo za využití specializovaných zařízení (vytlačovací pistole, extruzní systémy, injekční nástroje atd.). Některá lepidla jsou označována jako tavná. To znamená, že se v pevném stavu umísťují na nahřátý povrch, kde tají. Poté stačí jen vyvinout na lepenou soustavu tlak a tím se nastane spojení adherendů za vzniku adhezních vazeb. Může nastat situace, kdy spoj z nějakého důvodu selže. Zmíněné defekty adhezního či kohezního charakteru vznikají kvůli nedostatkům na straně adherendů či lepidel podmíněných chybnými aspekty výroby některé z komponent či samotné aplikace.

Biopolymery představují velkou a různorodou skupinu látek vyskytujících se jak v rostlinných, tak živočišných systémech. Jsou nositeli celých řad vlastností a na základě nich se dělí na polysacharidy, proteiny, polyestery a ostatní sloučeniny. K výrobě bioadheziv slouží především první dva zmíněné typy sloučenin. Z polysacharidů je nejvýznamnější složkou lepidel škrob (zásobní látka rostlinných organismů), resp. jeho chemicky, fyzikálně či enzymaticky modifikované formy. Jelikož škrobová lepidla poskytují dobrou adhezi k papíru, uplatňují se hojně v obalovém průmyslu a při vazbě knih, použít je lze i v architektuře. Celulóza, jakožto nejrozšířenější polysacharid na zemi, se v modifikovaných podobách (nejvíce estherových) aplikuje v oblasti biomedicíny. Z proteinů jsou nejvhodnější pro výrobu lepidel kolagen a od něho derivovaný gluten, sójový či modifikovaný syrovátkový protein, nebo proteiny získané z živých organismů a jejich produktů (kasein, albumin, protein rybích tkání či šelaky). Taková lepidla nabízí pestré aplikační možnosti, používají se pro různé účely v papírenském, nábytkářském a dřevozpracujícím průmyslu, kromě papíru a dřevěných objektů jsou účinné i v podobě lepidel pro kožené elementy či jako izolační materiály u generátorů a elektromotorů. Mikroorganismy produkují lepidivé směsi označované jako Pullulan, MB či SB adhezivo. Takové směsi se většinou skládají z majoritní polysacharidové složky a minoritního podílu jiných látek (např. proteiny). Jejich vlastnosti lze dále upravovat a vylepšovat chemickými modifikacemi, přičemž lepidla na bázi derivátů Pullulanu byly zkoumány jakožto potencionální lepidlo na papír. Dalšími látkami přírodního druhu užitečnými pro průmysl adheziv jsou fenolické sloučeniny nazývané ligniny a taniny. Získávají se z rostlinných pletiv (dřeva a kůry stromů) rozličnými metodami, ligniny lze kromě toho sehnat i ve formě vedlejších produktů z výroby papíru. Oba druhy fenolických pryskyřic je vhodné po chemické modifikaci aplikovat v rámci lepení dřevěných překližek a jiných útvarů. V neposlední řadě mohou být hlavními surovinami pro výrobu adheziv terpenové pryskyřice, jejichž aplikace zahrnují pojiva, filmotvorné, ochranné a fikační prostředky a některé další účely. Lepidla na bázi NR se vyznačují svou samolepicí povahou (řeč je o tzv. studeném lepení vyvolaném vyvíjením tlaku na lepenou soustavu) a používají se pro výrobky s vlastním těsněním (různé obaly a pouzdra aj.).

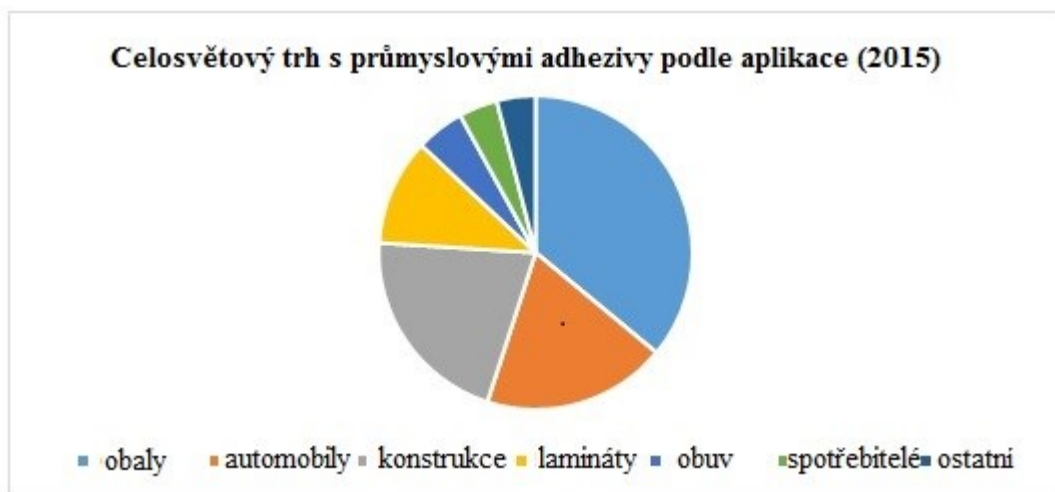
3 SOUČASNÁ SITUACE NA TRHU A VÝROBCI LEPIDEL

3.1 Odhad poptávky po adhezivních materiálech napříč světadíly

Jak dokládá diagram uvedený na *Obrázku 8*, největší poptávku po adhezivech a tmelech zaznamenává oblast pacifické Asie, zatímco Střední a Jižní Amerika na větší rozmach adheziv stále čekají. Zajímavé jsou také vcelku podobné údaje v případech severní Ameriky a západní Evropy, stejně jako východní Evropy a středovýchodní Afriky. [59]



Obrázek 8: Odhad světové poptávky po adhezivech a tmelech (v tisících tun) v letech 2009, 2014 a 2019 [59]



Obrázek 9: Zastoupení aplikací adheziv na trhu v celosvětovém měřítku [60]

Obrázek 9 porovnává celosvětovou hojnost využívání adhezivních technologií v různých aplikačních směrech. Podle údajů z roku 2015 se adheziva nejvíce uplatnila v obalovém průmyslu, za ním následují konstrukční a automobilové aplikace, lamináty, obuvnictví, běžní spotřebitelé a ostatní účely. Celkově byl trh s adhezivou v daném roce oceněn částkou 42 milionů dolarů a předpokládá se, že do roku 2024 jeho hodnota stabilně vzroste o dalších 5,4 %. [60]

3.2 Trh s bioadhezivou

Trh s bioadhezivou je v současné době velmi rozmanitý. Nabízí totiž hned několik druhů lepidel, jako jsou přírodní (jejichž základem jsou z různě velké části biosuroviny), biologická (bázi tvoří rostlinné a živočišné produkty), biokompatibilní (přírodní i syntetická, která kooperují s živými tkáněmi), biomimetická (syntetické směsi napodobující struktury přírodních směsí a jejich externí adhezivní principy) i jiná adheziva. Za největšího producenta bioadheziv na světě platí Severní Amerika, dalšími v pořadí jsou Evropa a Asie. Mezi významné výrobní společnosti patří BioAdhesive Alliance Inc., CryoLife Inc., Everis Group, Ashland Inc. a další. Nejvíce se uvedená lepidla používají v oblasti medicíny, osobní péče a papírenství. Podle někdejší předpovědi na období let 2015 až 2021 se očekávalo, že právě zdravotnické účely by se ve zkoumaném období měly dostat do popředí trhu s bioadhezivou. Jak už bylo uvedeno zkratkou kapitoly, vlády se snaží pomocí četných regulací zmírnit dopady lepidel na zdraví i životní prostředí. I to přispívá k vývoji dalších, vyspělejších, šetrnějších a zároveň účinnějších druhů bioadheziv. [61]

3.3 Přehled významných výrobců adheziv

Existuje celá řada výrobců lepidel a adhezivních technologií obecně, kteří jako celek dodávají spotřebitelům širokou škálu lepidel a tmelů. Zde je přehled vybraných společností produkujících syntetická i přírodní adheziva:

3.3.1 Kores Europe s.r.o.

Jedná se o společnost s poměrně dlouhou tradicí. Založena byla ve Vídni roku 1887, kde se stále nachází její sídlo. K němu přibýly dva hlavní výrobní závody, první je situován v Mexiku a druhý v České Republice. Co se týče nabízených produktů, bohatý sortiment pokrývá aplikace jako kancelářské potřeby, nůžky, pryže, čističe, ořezávátka, popisovače a zvýrazňovače, etikety, psací potřeby a některé další. K dispozici jsou samozřejmě i lepidla,

samolepicí bločky či lepicí pásy. Společnost se pyšní nálepkou EKO-RESPONSIBLE. To znamená, že produkované a k prodeji nabízené výrobky se vyznačují šetrností k životnímu prostředí, ekologickou rozložitelností a zdravotní nezávadností. Patří sem např. Lepicí tyčinky Kores či Eko univerzální transparentní lepidlo. V Příloze P I je uvedeno několik lepidel s jejich vlastnostmi a aplikačními možnostmi. [62]

3.3.2 Henkel

Roku 1876 došlo k založení firmy (tehdy pod názvem Henkel & Cie) v německém Aachen. Henkel je významným producentem adhezivních technologií, které plní funkce lepidel, těsnících materiálů a funkčních povlaků. Průmyslová adheziva jsou prodávána pod technologickými klastrovými značkami Loctite, Bonderite, Technomelt, Teroson a Aquence, zatímco lepidla určená pro spotřebitelský a profesionální marketing spadají pod značky Pritt, Loctite, Ceresit a Pattex. Mezi aplikační oblasti patří mnohá průmyslová odvětví (jmenovitě automobilový, letecký, kosmický, kov zpracovatelský, obalový nebo elektronický) a spotřebitelská základna. Kromě adheziv se korporace zabývá také péčí o krásu, pracími prostředky a péčí o domácnost. Příklady produktů firmy Henkel jsou k dispozici v Příloze P II. [63]

3.3.3 Druchema

Společnost Druchema sídlí v Praze 10. Nabízí velký výběr produktů pro domácnost, domy a zahrady, výtvarné prostředky, textil a obuv a mimo jiné i lepidla. Jejich sortiment lze rozdělit na adheziva:

I. Herkules – lepidla jsou určena pro domácnost, školní potřeby, kancelář, domácí dílnu a nově i na truhlářství i modelářství. Lepidla jsou dostupná v různě velkých baleních (na základě toho, na co jsou určena), podle čehož se následně odvíjí i cena produktu.

II. Dispercoll – představuje značku disperzních lepidel na dřevo či pro lepení papíru v obalové technice i knihařství. Některá z nich jsou prostá organických rozpouštědel.

III. Speciální lepidla – k dispozici jsou pod značkami Tenyl, Unital, či Diskont a zahrnují různá univerzální lepidla pro lepení tapet, podlahových krytin, obrázků, billboardů, korku, koženky, papíru a jiných předmětů. [64]

3.3.4 Lyckeby Amylex, a.s.

Firma sídlí v Horažďovicích na jihozápadě Čech. Zprovozněna byla v roce 1906 a soustředila se na výrobu škrobu, dextrinu a sirupu. Současná nabídka produktů zahrnuje všemožné aplikační účely. Z nativního bramborového škrobu a dextrinu se připravují tekutá lepidla a pasty určená k lepení papíru (včetně tapet a etiket), kartonu, dřeva, korku textilu a dalších materiálů. Adheziva se pak nanášejí kladívkem, tryskou, nanášecím kolečkem nebo manuálně štětcem. [65]

3.3.5 Vatlach s.r.o.

Společnost Vatlach s.r.o. je aktivní od roku 1985. Původně sídlila v Říčanech u Prahy, v roce 2014 došlo k jejímu přemístění do Prahy. Specializuje se na výrobu stavebních chemických přípravků pro aplikace v oblasti vyrovnávacích hmot, penetrací a adhezních můstků, brusných past, tmelů pro sádrokarton, omítku či spárování prasklin a v neposlední řadě také lepidel pro papír, etikety či kartony. Příloha P III poskytuje ceník produktů firmy. [66]

3.3.6 Mitol

Jedná se o slovinský podnik produkující adheziva od roku 1947 (původní název zněl Mleko Sežana). Prvním adhezivem bylo kaseinové lepidlo, neboť firma vykupovala a zpracovávala mléko. Později došlo k vývoji disperzních, emulzních a nakonec i tavných lepidel na bázi kaseinu i jiných bílkovin. Za dobu existence získal Mitol dva certifikáty a od roku 2004 funguje také česká pobočka Mitol CZ s.r.o. V nabídce se nachází celá řada lepidel pro různá průmyslová odvětví, řemeslnické činnosti či maloobchody. [67]

3.3.7 Prefa-Komposity, a.s.

Tato brněnská společnost se zaměřuje na výrobu a montáž kompozitních konstrukcí. Kromě roštů, profilů, různých zábradlí, žebříků, schodišť a celé řady dalších výrobků doplňuje seznam služeb právě výroba lepidel. Ta existují v podobě dvousložkových směsí s mechanismem chemického vytvrzování, jejichž základ tvoří akrylátová, polyesterová nebo epoxidová pryskyřice. Lepidla se umísťují do tub či fóliových obalů. Mezi jejich výhody se řadí vysoká pevnost, stejně jako chemická a povětrnostní odolnost, snadné použití a nízký zápach. Vyrobena adheziva lze použít na ukotvení závitových tyčí a ocelových výztuží do různých materiálů, připevňování uhlíkových lamel, tkaniny a jiných zesilovacích prvků, nebo lepení kompozitů navzájem. [68]

3.3.8 HAR Adhesive Technologies

Americká korporace, založená v Ohiu v roce 1962, poskytuje služby založené na výrobě a distribuci adhesiv. Je spojena se sedmi značkami, které průmysl adheziv obohatily o specializované typy využívající špičkové technologie. Společnost nabízí průmyslová lepidla a zařízení pro jejich nanášení napříč sedmi americkými státy. Do adhesivních technologií se řadí např. kyano-akrylátové a anaerobní systémy, nátěry, tavná lepidla, tmely, průmyslové pásky a kromě toho i přírodní adheziva na bázi vody (kaseinová, škrobová, dextrinová a z latexu přírodního kaučuku). Uvedené druhy adheziv lze aplikovat v rámci vazby knih, těsnících zařízení, značení kontejnerů, výroby dveří, obalového průmyslu a jiných účelů. [69]

3.3.9 BioAdhesive Alliance Inc. a CryoLife Inc.

Jmenované subjekty patří mezi výrobní podniky, které se intenzivně věnují produkci bioadheziv. První z uvedených využívá jako zdroj prasečí odpad, jenž dává vzniknout biokompatibilnímu, levnému, a přesto trvanlivému lepidlu PiGrid nacházejícímu své uplatnění při pokládání dlažeb. Cryolife Inc. připravuje biolepidla na bázi purifikovaného bovinního sérového albuminu (BSA) a glutaraldehydu pro tkáňové aplikace. Po nanesení na opravené místo začne lepidlo v průběhu 20 až 30 vteřin polymerizovat a do dvou minut vytvoří kvalitní a zároveň flexibilní mechanické těsnění, které nepodléhá srážecím mechanismům. [70,71]

4 ZÁVĚR

Mezi hlavní cíle bakalářské práce patří definování adheziv, jejich vlastností a využití, zvláště pak v případě lepidel na bázi přírodních polymerů. Za adheziva považujeme všechny látky, jejichž hlavní funkcí je spojování dvou materiálů (adherendů) k sobě navzájem tak, že mohou být od sebe odděleny pouze vykonáním práce. K tomu přispívá přenos napětí z jednoho lepeného členu na druhý. Oproti mechanickým metodám však adheziva poskytují řadu výhod jako např. rovnoměrné rozložení zmíněného napětí, schopnost spojovat povrchy nejrůznějších charakterů a vlastností (po provedení odpovídajících povrchových úprav), a to i bez ohledu na tloušťku, rozměry a tvar adherendů, estetičtější vzhled, tlumení vibrační a redukce hmotnosti celé soustavy a nespočet dalších. Díky tomu našly lepicí směsi velké uplatnění v průmyslových odvětvích (obalový, elektronický, vesmírný, automobilový, stavební aj.), ale i u běžných spotřebitelů či v medicíně. Základní suroviny lepidel mohou být syntetické, kdy vznikají při chemických reakcích za definovaných podmínek, jiné se však běžně vyskytují v živých organismech (rostliny, živočichové), z nichž jsou následně izolovány a dále zpracovávány. Lze je skladovat, avšak reaktivní směsi disponují omezenou trvanlivostí.

Zatímco v minulosti (vývoj prvních lepidel začal již několik tisíciletí před naším letopočtem) se lidé, též kvůli nedostatku techniky, znalostí a pomůcek, spoléhali na přírodní zdroje, ve 20. století začal masivní rozvoj syntetických směsí. Vyrábět se začaly hlavně proto, aby došlo k eliminaci nedostatků na straně lepidel na přírodní bázi, jako např. riziko napadení mikroorganismy, hlodavci či plísněmi, odolnost vůči okolním podmínkám, omezené možnosti v rámci přírodních zdrojů a podobně. Uměle připravená lepidla sice sdílí mechanismy působení, techniky aplikace nebo třeba možnosti využití spolu s těmi přírodními, některé jejich vlastnosti (např. odolnost proti vodě a povětrnostním vlivům) dokonce předčí charakter bioadheziv, na druhé však obsahují škodlivé látky jako methyldifenylidii-sokyanát, toluendiisokyanát, epichlorhydrin a mnohé další zdraví škodlivé chemikálie. Dalším velkým problémem je únik těkavých látek (nejčastější případy představují formaldehyd a těkavé organické sloučeniny) z adheziv do životního prostředí, čemuž se především vyspělé státy snaží zamezit legislativní cestou. Četné zákony, vyhlášky a jiné regule nutí výrobce adheziv zamýšlet se nad složením svých produktů, vyvíjet šetrnější alternativy (např. nahrazovat škodlivé látky přijatelnějšími, produkovat syntetické směsi co nejvíce podobné bioadhezivům atd.) nebo se dokonce navracet k přírodním zdrojům. Proto je kladen důraz

na modifikace chemickými, fyzikálními či enzymatickými cestami, aby bylo možné jejich odstranit nežádoucí vlastnosti. Na druhé straně je nutno zdůraznit, že producenti adheziv dbají také na ekonomičnost a snadnost výroby. Díky přizpůsobivosti zmíněných výrobců nacházejí polysacharidy, proteiny, fenolické sloučeniny a jiné přírodní látky velké uplatnění napříč celým spektrem aplikačních možností. Největší využití zaznamenávají právě škrobová adheziva, lze s nimi lepit papírové materiály, kartony či etikety, napomáhají i vazbě knih nebo architektonickým činnostem. Z některých dalších sacharidů, proteinů (kolagen, sójový či modifikovaný syrovátkový protein, albumin, kasein aj.) a dokonce produktů mikroorganismů se připravují kvalitní lepidla pro dřevozpracující, nábytkářský, obalový, papírenský, elektronický či kožedělný průmysl. Ligniny a taniny jsou pak vhodné pro lepení dřevěných objektů. Jako velmi zajímavé se jeví také četné medicínské aplikace adheziv (podrobnější informace udává subkapitola o medicínském využití adheziv na konci první kapitoly), kde např. esterové deriváty celulózy umožňují dodávání léků na místo určení ve spolupráci s několika genetickými membránami.

V České republice i zahraničí se nacházejí četné firmy zabývající se výrobou a vývojem adhezivních směsí (viz přehled výrobců adheziv). V celosvětovém hledisku zaznamenává největší spotřebu lepidel a tmelů oblast pacifické Asie, což je patrně způsobeno silně rozvinutým místním průmyslem a stavebnictvím. Nejméně se adheziva používají ve Střední a Jižní Americe, východní Evropě a středovýchodní Africe. Adhezivní technologie se nejvíce uplatňují v obalovém průmyslu, za nímž následují s větší ztrátou konstrukční účely a automobilový průmysl. Jelikož průmyslová odvětví se vydatně snaží pokrýt poptávku pomocí velkovýroby, spotřeba lepidel a tmelů běžnými výrobci je ve srovnání s nimi malá.

Podíly jednotlivých aplikačních sfér na světové spotřebě adheziv se v budoucnu mohou ale měnit, neboť zatím nelze podrobněji předvídat vývoj těchto sfér ani vývoj adhezivních systémů. Už nyní lze ale jednoznačně potvrdit celosvětový trend rostoucí oblíbenosti lepidel a tím poptávky po nich, stejně jako je možné předpokládat další (a možná i intenzivnější) rozvoj v oblasti bioadheziv, čemuž napomáhají nejen zmíněná legislativní opatření, ale i skutečnost, že lidská populace začíná myslet ekologičtějším způsobem.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Institution of Structural Engineers; *Guide to the Structural Use of Adhesives*, Institution of Structural Engineers, London, 1999, pp. 14-15, ISBN 978-1-874266-43-3
- [2] Ebnesajjad, S., Landrock, A. H.; *Adhesives Technology Handbook (3rd Edition)*, Elsevier, London, 2015, 3rd. ed., pp. 2-4, pp. 126-128, ISBN 978-0-323-35595-7
- [3] Briš, P., Kuběna, J., Štrkaň, J.; *Lepení v praxi*, Grada Publishing, Praha 7, 2017, pp. 12-19, pp. 40-46, ISBN 978-80-271-0247-1
- [4] Plastic Design Library Staff; *Handbook of Plastics Joining*, William Andrew Publishing/Plastic Design Library, New York, 1997, p. 140, ISBN 978-1-884207-17-4
- [5] Packham, D. E.; *Handbook of Adhesion (2nd Edition)*, John Wiley & Sons, Chichester, 2005, 2nd ed., pp. 305-336, pp. 266-270, pp. 422-423, ISBN 978-0-471-80874-9
- [6] Pocius, A. V.; *Adhesion and Adhesives Technology – An Introduction (3rd Edition)*, Hanser Publishers, München, 2012, 3rd ed., pp. 6-9, ISBN 978-1-56990-511-1
- [7] Messler, R. W., Jr.; *Joining of Materials and Structures – From Pragmatic Process to Enabling Technology*, Elsevier, Burlington, 2004, pp. 195-196, pp. 278-279, ISBN 978-0-7506-7757-8
- [8] Pechál, M.; *Katalog lepidel pro kožedělný průmysl*, SVIT a.s., divize Výzkum a rozvoj, Zlín, 1996, pp. 1-150
- [9] Licari, J. J., Swanson, D. W.; *Adhesives Technology for Electronic Applications - Materials, Processing, Reliability (2nd Edition)*, Elsevier, Waltham, 2011, 2nd ed., pp. 217-248, ISBN 978-1-4377-7889-2
- [10] Osten, M.; *Práce s lepidly a tmely*, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha, 1986, 3rd ed., pp. 213-245
- [11] Wolf, A. T.; *Durability of Building and Construction Sealants and Adhesives, Vol. 4: (STP 1545)*, ASTM International, West Conshohocken, 2012, Vol. 4, pp. 124-128, ISBN 978-0-8031-7531-0
- [12] Ebnesajjad, S.; *Handbook of Adhesives and Surface Preparation – Technology, Applications and Manufacturing*, Elsevier, Oxford, 2011, pp. 178-179, pp. 345-362, ISBN 978-1-4377-4461-3

- [13] Adams, R. D.; *Adhesive Bonding – Science, Technology and Applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2005, pp. 3-10, ISBN 978-1-85573-741-9
- [14] John, M. J., Sabu, T.; *Natural Polymers, Volume 1 - Composites*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2012, Vol. 1, pp. 2-4, ISBN 978-1-84973-402-8
- [15] Pacheco-Torgal, F. et al; *Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials*, Elsevier, Duxford, 2016, pp. 369-370, p. 374, ISBN 978-0-08-100214-8
- [16] Ebnesajjad, S.; *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*, William Andrew Publishing, New York, 2006, pp. 3-7, pp. 76-86, ISBN 978-0-8155-1523-4
- [17] Comyn, J.; *Adhesion Science*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, pp. 4-10, ISBN 978-0-85404-543-3
- [18] Chandrasekaran, Ch.; *Anticorrosive Rubber Lining – A Practical Guide for Plastics Engineers*, Elsevier, Oxford, 2017, p. 135, ISBN 978-0-32-344371-5
- [19] Cognard, P.; *Handbook of Adhesives and Sealants, Volume 1 – Basic Concepts and High Tech Bonding*, Elsevier, Amsterdam, 2016, Vol. 1, p. 219, pp. 285-291, ISBN 978-0-08-044554-0
- [20] Campbell, F. C.; *Joining – Understanding the Basics*, ASM International, Ohio, 2011, pp. 265-267, ISBN 978-1-61503-825-1
- [21] Weitzenböck, J. R.; *Adhesives in Marine Engineering*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2012, pp. 100-117, ISBN 978-1-84569-452-4
- [22] Wegman, R. F., Van Twisk, J.; *Surface Preparation Techniques for Adhesion Bonding (2nd Edition)*, Elsevier, Oxford, 2013, 2nd ed., pp. 5-6, ISBN 978-1-4557-3126-8
- [23] Lee, D. G., Suh, N. P.; *Axiomatic Design and Fabrication of Composite Structures – applications in Robots, Machine Tools, and Automobiles*, Oxford University Press, 2006, pp. 375-396, ISBN 978-0-19-517877-7
- [24] Karbhari, V. M.; *Non-Destructive Evaluation (NDE) of Polymer Matrix Composites – Techniques and Applications*, Woodhead Publishing, Cambridge CB22 3HJ, 2013, pp. 224-226, ISBN 978-0-85709-344-8
- [25] O'Brien, A.; *Welding Handbook, Volume 3 – Welding Processes, Part 2 (9th Edition)*, American Welding Society (AWS), Miami, 2007, 9th ed., pp. 345-346, ISBN 978-0-87171-053-6

- [26] Drobny, J. G.; *Handbook of Thermoplastic Elastomers (2nd Edition)*, Elsevier, Oxford, 2014, 2nd. ed., pp. 157-162, ISBN 978-0-323-22136-8
- [27] Cognard, P.; *Handbook of Adhesives and Sealants, Volume 2 - General Knowledge, Applications of Adhesives, New Curing Techniques*, Elsevier, Amsterdam, 2006, Vol. 2, pp. 101-109, pp. 422-423, ISBN 978-0-08-044708-7
- [28] Shrivastava, A.; *Introduction to Plastics Engineering*, Elsevier, Oxford, 2018, 1st ed., p. 196, ISBN 978-0-323-39500-7
- [29] Brockmann, W. et al.; *Adhesive Bonding: Materials, Applications and Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009, pp. 89-92, ISBN 978-3-527-31898-8
- [30] Ferdosian, F. et al.; *Bio-Based Adhesives and Evaluation for Wood Composites Application*, Polymers (20734360), Basel, Switzerland, 2017, Vol. 9, Issue 2, pp. 75-76, DOI 10.3390/polym9020070
- [31] Carnejo-Ramírez, Y. I. et al., *The Structural Characteristics of Starches and Their Functional Properties*, CyTA: Journal of Food, Universidad de Sonora, Sonora, México, 2018, Vol. 16, Issue 1, pp. 1003-1009, DOI 10.1080/19476337.2018.1518343
- [32] Pandey, A. et al.; *Industrial Biorefineries and White Biotechnology*, Elsevier, Amsterdam, 2015, 1st ed., pp. 206-211, ISBN 978-0-444-63453-5
- [33] Hongwei, Y. et al.; *Effects of Treatment Temperature on Properties of Starch-based Adhesives*, BioResources, London, 2015, Vol. 10, Issue 2, pp. 3520-3521, DOI 10.15376/biores.10.2.3520-3530
- [34] Yam, K. L.; *Wiley Encyklopedia of Packaging Technology (3rd Edition)*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2009, 3rd. ed., pp. 19-20, ISBN 978-0-470-08704-6
- [35] Ciullo, P. A.; *Industrial Minerals and Their Uses – A Handbook and Formulary*, William Andrew Publishing/Noyes, Westwood, 1996, pp. 287-288, ISBN 978-0-8155-1408-4
- [36] Li, G., Huang, Y., Chen, Ch.; *Advanced Building Materials*, Trans Tech Publications Ltd, Dürnten-Zürich, 2011, pp. 800-802, ISBN 978-3-03785-127-2
- [37] Emblem, A., Emblem, H.; *Packaging Technology - Fundamentals, Materials and Processes*, Woodhead Publishing, Sawston, 2012, pp. 385-386, ISBN 978-1-84569-665-8

- [38] Patel, A. K., Mathias, J.-D., Michaud, P.; *Polysaccharides as Adhesives*, Scrivener Publishing LLC, Miami, 2013, Vol. 1, No. 3, pp. 318-338, DOI 10.7569/RAA.2013.097310
- [39] Thakur, V. K.; *Biopolymer Grafting - Synthesis and Properties*, Elsevier, Amsterdam, 2018, pp. 199-208, ISBN 978-0-32-348104-5
- [40] Zhang, X.; *Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers - Materials and Properties*, Elsevier, Duxford, 2017, pp. 287-288, ISBN 978-0-08-100372-5
- [41] Osswald, T. A. et al.; *International Plastics Handbook - The Resource for Plastics Engineers (4th edition)*, Hanser Publishers, München, 2006, 4th ed., pp. 650-655, ISBN 978-1-56990-399-5
- [42] *Applications of Cellulose Ethers in Tile Adhesives* [online], dostupné z <https://celluloseether.com/applications-of-cellulose-ethers-in-tile-adhesives/> [cit. 4. dubna 2019]
- [43] Tripathi, N., Katiyar, V.; *Lactic Acid Oligomer (OLLA) Grafted Gum Arabic Based Green Adhesive for Structural Applications*, *International Journal of Biological Macromolecules*, Elsevier, Amsterdam, 2018, Vol. 120, pp. 711-720, DOI 10.1016/j.ijbiomac.2018.07.199
- [44] Belgacem, M. N., Gandini, A.; *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, Kidlington, 2008, pp. 479-482, ISBN 978-0-08-045316-3
- [45] Ratner, B. D. et al.; *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine (2nd Edition)*, Elsevier, San Diego, 2004, 2nd. ed., pp. 128-130, ISBN 978-0-12-582463-7
- [46] Guo, M., Wang, G.; *Milk Protein Polymer and Its Application in Environmentally Safe Adhesives*, *Polymers (20734360)*, Basilej, Švýcarsko, 2016, Vol. 8, Issue 9, pp. 324-329, DOI 10.3390/polym8090324
- [47] Bajpai, P.; *Pulp and Paper Industry - Chemicals*, Elsevier, Amsterdam, 2015, p. 174, ISBN 978-0-12-803408-8
- [48] Han, J. H.; *Inovations in Food Packaging (2nd Edition)*, Elsevier, London, 2014, pp. 291-292, ISBN 978-0-12-394601-0
- [49] Phillips, G. O., Williams, P. A.; *Handbook of Food Proteins*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2011, pp. 267-283, ISBN 978-0-85-709363-9

- [50] Sartori, T. et al.; *Biodegradable Pressure Sensitive Adhesives Produced from Vital Wheat Protein: Effect of Glycerol as Plasticizer*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, Amsterdam, 2019, Vol. 560, pp. 42-49, DOI 10.1016/j.colsurfa.2018.09.069
- [51] Wang, W. et al.; *Water-Resistant Whey Protein Based Wood Adhesive Modified by Post-Treated Phenol-Formaldehyde Oligomers (PFO)*, *BioResources*, London, 2012, Vol. 7, Issue 2, pp. 1972-1975, DOI 10.15376/biores.7.2.1972-1983
- [52] Sun, X. S., Wool, R.; *Bio-Based Polymers and Composites*, Elsevier, Burlington, 2005, pp. 292-328, ISBN 978-0-12-763952-9
- [53] Pandey, A. et al.; *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*, Elsevier, Amsterdam, 2015, pp. 455-457, ISBN 978-0-444-63289-0
- [54] Pacheco-Torgal, F. et al.; *Eco-Efficient Construction and Building Materials – Life Cycle Assessment(LCA), Eco-Labeling and Case Studies*, Elsevier, Sawston, 2014, pp. 316-318, ISBN 978-0-85709-767-5
- [55] Buschow, K. H. J. et al.; *Encyclopedia of Materials – Science and Technology, Volumes 1-11*, Elsevier, Kidlington, 2001, pp. 9591-9592, ISBN 978-0-08-043152-9
- [56] Lee, S. Y., Gan, S. N.; *The Adhesion Properties of Natural Rubber Pressure-Sensitive Adhesives Using Palm Kernel Oil-Based Alkyd Resins as a Tackifier*, *Composite Interfaces*, International Medical University, Kuala Lumpur, Malaysia, 2013, Vol. 20, Issue 3, pp. 177-188, DOI 10.1080/15685543.2013.763515
- [57] Selke, S. E. M., Culter, J. D.; *Plastics Packaging - Properties, Processing, Applications, and Regulations (3rd Edition)*, Hanser Publishers, München, 2016, 3rd ed., p. 196, ISBN 978-1-56990-443-5
- [58] Wiley-VCH.; *Ullmann's Polymers and Plastics - Products and Processes, 4 Volume Set*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2016, pp. 1757-1759, ISBN 978-3-527-33823-8
- [59] *Adhesive and Sealant Demand Worldwide by Region from 2009 to 2019 (in 1,000 Metric Tons)* [online], © Statista 2019 dostupné z <https://www.statista.com/statistics/533413/adhesive-and-sealant-demand-by-world-region/> [cit. 9. dubna 2019]
- [60] *Industrial Adhesives Market Outlook to 2024: Key Raw Material Categories (Synthetic, Natural), Type (Water-Based, Hot-Melt Adhesives, Pressure Sensitive Adhesives, Sol-*

vent-Based Adhesives), *End-Use (Automotive, Construction, Medical Devices, Electrical & Electronics, Packaging)*, *Regional Segmentation, Competitive Dynamics, Pricing Analysis (OPP, IPP, RAP) And Segment Forecast* [ONLINE]; ©2016 Ameri Research Inc., dostupné z <https://www.ameriresearch.com/product/industrial-adhesives-market-size/> [cit. 9. dubna 2019]

[61] *Bioadhesives Market: Global Industry Analysis and Forecast to 2015 to 2021* [online], dostupné z <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/bioadhesives-market.asp> [cit. 9. dubna 2019]

[62] *Interní zdroje a databáze produktů firmy Kores Europe s.r.o.* [online], ©2019 KORES GmhB, dostupné z <http://www.kores-europe.cz/uvod/> [cit. 9. dubna 2019]

[63] *Interní zdroje a databáze produktů firmy Henkel* [online], ©2019 Henkel, dostupné z <https://www.henkel.com/> [cit. 9. dubna 2019]

[64] *Interní zdroje a databáze produktů firmy Druchema* [online], ©2019 Druchema, dostupné z <https://www.druchema.cz/> [cit. 9. dubna 2019]

[65] *Interní zdroje a databáze produktů firmy Lyckeby Amylex* [online], a.s.; Copyright ©2019 Lyckeby, dostupné z <http://www.lyckeby.cz/> [cit. 9. dubna 2019]

[66] *Interní zdroje a databáze produktů firmy Vatlach s.r.o.* [online], ©2019 Vatlach s.r.o. - výroba lepidel a tmelů, dostupné z <http://www.vatlach.cz/o-nas/> [cit. 9. dubna 2019]

[67] *Interní zdroje a databáze produktů firmy Mitol* [online], 1998-2018 Mitol s.r.o., CZ, Poslední úprava 22. prosince 2017, dostupné z <http://www.mitol.cz/> [cit. 10. dubna 2019]

[68] *Interní zdroje a databáze produktů firmy PREFA KOMPOZITY, a.s.* [online], ©2018 Prefa Kompozity, a.s., dceřinná společnost společnost Prefa Brno, a.s., dostupné z <https://www.prefa-kompozity.cz/> [cit. 10. dubna 2019]

[69] *Interní zdroje a databáze produktů firmy HAR Adhesive Technologies* [online], dostupné z <https://www.haradhesive.com/> [cit. 10. dubna 2019]

[70] *Company Summary* [online], ©2018 Gust, dostupné z https://gust.com/companies/bioadhesive_alliance_inc [cit. 10. dubna 2019]

[71] *Bioglue Strenght vs. the Competition* [online], CryoLife Inc., dostupné z <https://www.cryolife.com/products/bioglue-surgical-adhesive/> [cit. 10. dubna 2019]

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PBI	polybenzimidazoly
M_w	molekular weight (molekulová hmotnost)
SMT	surface mount technology (technologie povrchové montáže)
CED	coheze energy density (hustota kohezní energie)
MDI	methyldifenyldiisokyanát
TDI	toluendiisokyanát
VOC	volatile organic compound (těkavá organická sloučenina)
Da	dalton, jednotka molekulové hmotnosti M_w
NaOH	hydroxid sodný
H_2SO_4	kyselina sírová
HCl	kyselina chlorovodíková
KOH	hydroxid draselný
EVA	ethylvinylacetát
NaCMC	sodná sůl karboxymethylcelulózy
HPC	hydroxypropylcelulóza
CMC	karboxymethylcelulóza
HPMC	hydroxypropylmethylcelulóza
AMK	aminokyselina
NR	natural rubber (přírodní kaučuk)
BSA	bovine serum albumin (bovinní sérový albumin)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Vizualizace zvlhčovací teorie: správné (a) a nekvalitní (b) přilnutí adheziva k povrchu adherendu [16]	26
Obrázek 2: Linka pro přípravu pastových adheziv [19]	27
Obrázek 3: Schéma zařízení pro povrchové úpravy plazmou [23]	32
Obrázek 4: Extruzní zařízení s dvojitým čerpadlem [27]	35
Obrázek 5: Principy selhání lepeného spoje [7]	36
Obrázek 6: Molekulární struktura škrobu	37
Obrázek 7: Chemická struktura celulózy (dva možné zápisy)	41
Obrázek 8: Odhad světové poptávky po adhezivech a tmelech (v tisících tun) v letech 2009, 2014 a 2019 [59]	51
Obrázek 9: Zastoupení aplikací adheziv na trhu v celosvětovém měřítku [60]	51

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: PŘEHLED VYBRANÝCH LEPIDEL KORES

PŘÍLOHA P II: PŘEHLED VYBRANÝCH PRODUKTŮ FIRMY HENKEL

PŘÍLOHA P III: CENÍK FIRMY VATLACH S.R.O.

PŘÍLOHA P I: PŘEHLED VYBRANÝCH LEPIDEL KORES

Kores®

www.kores-europe.cz

PRŮVODCE LEPENÍM






<p>KORES lepicí tyčinka</p> <p>40 g/20 g/15 g/8 g 15 g 15 g/8 g</p> <ul style="list-style-type: none"> • Skvělá pro všechny typy papíru, karton a fotografie • Snadné použití, čistá aplikace, silný lepicí účinek, rychle zasychá • Základ do kanceláře i do školy 	
<p>KORES Gluifix, Schoolfix</p> <p>50 ml/30 ml 20 ml</p> <ul style="list-style-type: none"> • Spolehlivá a bezpečná tekutá lepidla • Pro všechny druhy papíru • Ideální do kanceláře i do školy • Patentovaný aplikátor • Snadné a čisté používání 	
<p>KORES White Glue - PVA</p> <p>60 ml/125 ml/250 ml</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nejlepší pro výtvarné práce, hobby a řemesla • Zaschnutím zprůhlední • Silný lepicí účinek • Snadné používání 	
<p>KORES Uni-Eco Glue</p> <p>60 ml/125 ml</p> <ul style="list-style-type: none"> • Velmi silné transparentní lepidlo • Ideální pro výtvarné a domácí práce • Vyrobeno z obnovitelných zdrojů • Bez rozpouštědel 	
<p>KORES Wood Glue</p> <p>125 ml</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nejlepší pro řemeslné práce a hobby • Zaschnutím zprůhlední, silný lepicí účinek • Snadná aplikace díky vyšší viskozitě • Odolné vůči vodě a vlhkosti • Rychle zasychá 	
<p>KORES Power Glue uni/Gel</p> <p>3x1 g/3 g/3 g</p> <ul style="list-style-type: none"> • Velmi rychlý lepicí účinek • Zasychá během vteřin • Velmi silné lepidlo pro různé materiály • Ideální pro opravy v domácnosti či v kanceláři 	

PŘÍLOHA P II: PŘEHLED VYBRANÝCH PRODUKTŮ FIRMY

HENKEL

Název produktu	Typ adheziva	Vlastnosti	Aplikace
TEROSON® PU 9225	dvousložkové polyurethanové lepidlo	tvrditelné při 60° C, snadné obrušování	opravy karosérie (škrábance, trhliny a jiné defekty na náraznících, spojlezech atd.)
LOCTITE® SI 5368	acetoxy silikonový tmel	univerzální těsnicí hmota, lze jej použít i pro účely lepení, nevyžaduje žádné míchání	elektronický, automobilový a letecký průmysl
LOCTITE® EA 3425	dvousložková epoxidová lepicí pasta	střední až dlouhá životnost, velmi dobrá chemická odolnost, tixotropní charakter	vhodná pro velké kovové povrchy
LOCTITE® HY 4090	dvousložkové hybridní lepidlo	vysoká viskozita a odolnost proti vlhkosti a UV záření, tlumení vibrací, teplotní odolnost až do 150 °C, doba fixace 90-180 s	konstrukční lepení
LOCTITE® HY 4080 Gy	kyanoakrylátové/akrylové lepidlo	odolnost proti odlupování a nárazům, houževnatost, rychlá fixace při pokojové teplotě, vysoká viskozita	lepení kovů, kompozitů a platů
TECHNOMELT® AS 8998	polyolefinové tavné lepidlo	tuhne ihned po ochlazení, snadné odlupování beze zbytků	doporučeno pro zakrývání ploch vyžadujících ochranu před aplikací konformních povlaků
LOCTITE® AA 319	akrylátové lepidlo	kompensuje různou teplotní roztažnost adherendů, funkčnost do 120 °C	konstrukční pojivo pro skleněné, plastové, kovové a keramické komponenty

PŘÍLOHA P III: CENÍK FIRMY VATLACH S.R.O.

Skupina sortimentu	Název výrobku	Balení (kg)	Cena v Kč bez DPH	Cena v Kč vč. DPH
Vyměňovací hmoty a tmely 	STAVEBNÍ TMEL SÁDROVÝ	pytel 20	160,00	194,00
		pytel 8	72,00	87,00
		pytel 5	45,00	54,00
	ŠTUKFIX	pytel 20	568,00	687,00
		pytel 5	165,50	200,00
		krabice 1	37,00	45,00
	UNIROVNAL	kbelík 16	283,00	342,00
	SADA "S"	pytel 20/kanystr 10	833,00	1008,00
Penetrace 	TUŽIDLO "S"	kanystr 10	439,00	531,00
	PYTEL "S"	pytel 20	394,00	477,00
	ADHEZNÍ MÚSTEK	kbelík 4	349,00	422,00
		kbelík 1	89,00	108,00
	DIVAFIX KONCENTRÁT	kanystr 10	530,00	641,00
		kanystr 5	275,00	333,00
		PET 2	112,00	136,00
		PET 1	57,00	69,00
Lepidla 	HLOUBKOVÁ PENETRACE	kanystr 5	284,00	344,00
		PET 1	66,00	80,00
	DIVALEP KAZETO	kbelík 11	432,00	523,00
	DIVALEP KZ	kanystr 10	1597,00	1932,00
	DIVALEP KZZ	kbelík 9	988,00	1195,00
		kbelík 0,75	92,00	111,00
	DIVALEP PAPIR BLOK	kbelík 10	885,50	1071,00
		kbelík 5	449,00	543,00
Speciální výrobek 	DIVALEP BRUSIVO	kbelík 16	717,00	868,00
		kbelík 4	205,00	248,00
		kbelík 1	72,00	87,00
	TUŽIDLO DIVALEP SM	kanystr 14	717,00	868,00
		kbelík 4	205,00	248,00
		kbelík 1	72,00	87,00
Plastové obaly 	KANYSTR S VÍČKEM	5 l	35,70	43,00
		10 l	42,80	52,00
		2 l	10,00	12,00
	KBELÍK S VÍČKEM	10 l	37,00	45,00
		3 l	29,00	35,00
		0,8 l	17,00	21,00