

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Polyterpeny

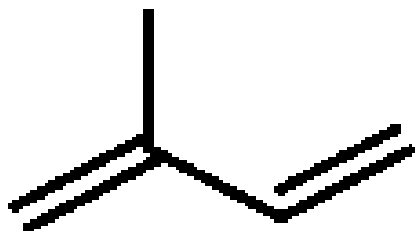
RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

UČO:29716

Časový plán

LEKCE	téma
1	Úvod do předmětu - Struktura a názvosloví přírodních polymerů, literatura
2	Deriváty kyselin, - přírodní pryskyřice, vysýchavé oleje, šelak
3	Vosky
4	Přírodní gummy, Polyterpeny – přírodní kaučuk, získávání, zpracování a modifikace
5	Polyfenoly – lignin, huminové kyseliny
6	Polysacharidy I – škrob
7	Polysacharidy II – celulóza
8	Bílkovinná vlákna I
9	Bílkovinná vlákna II
10	Kasein, syrovátka, vaječné proteiny
11	Identifikace přírodních látek
12	Laboratorní metody hodnocení přírodních polymerů

Isopren – základní jednotka TERPENOIDŮ

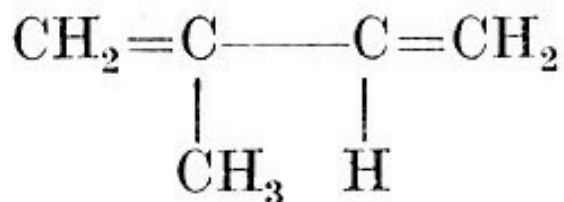


Systematický název	2-methyl-buta-1,3-dien
Ostatní názvy	2-methyl-1,3-butadien
<u>Sumární vzorec</u>	C_5H_8

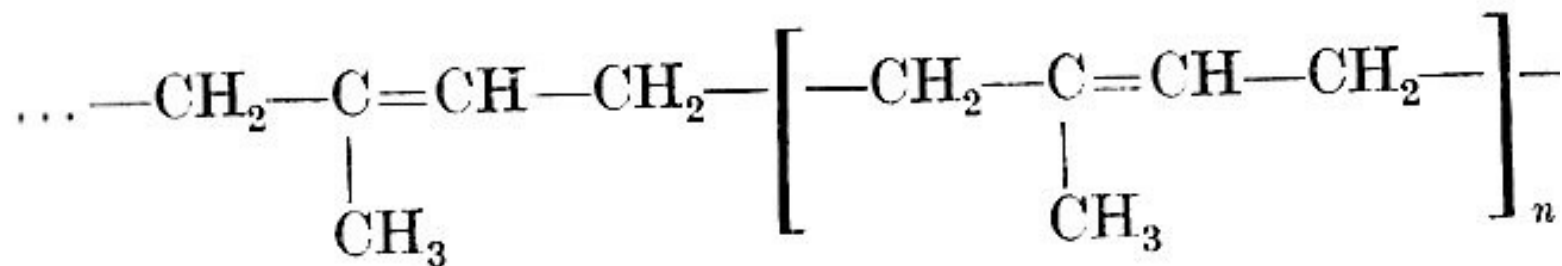
TERPENOIDY – HLAVNÍ SLOŽKY PRYSKYŘIC

OZNAČENÍ	POČET UHLÍKŮ	SKUPENSTVÍ za normální teploty (tj. 23 °C)
Monoterpenoid	10	kapalina
SESQUITERPENOID	15	kapalina
Diterpenoid	20	Pevná látka
TRITERPENOID	30	Pevná látka

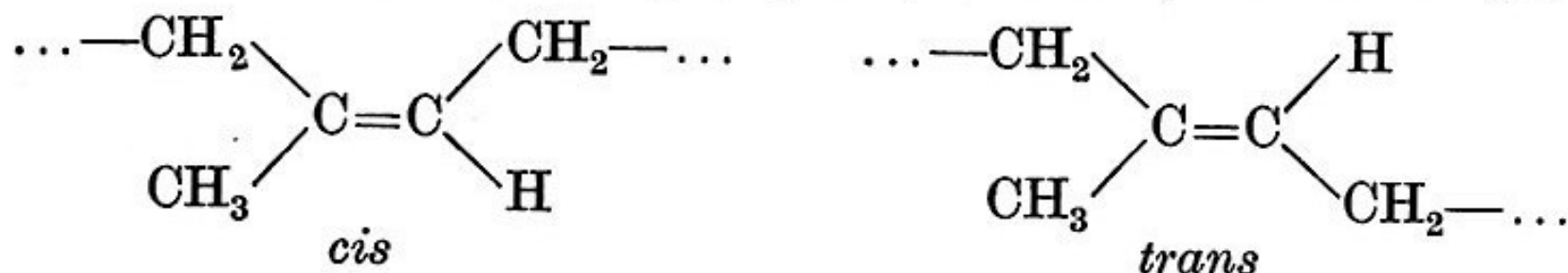
Chemickým složením je přírodní kaučuk polymerem uhlovodíku izoprenu $[C_5H_8]_n$ (2-metylbutadien):



Strukturní vzorec polyizoprenu $[C_5H_8]_n$ je



Polyizopren se vyskytuje ve dvou formách, a to ve formě *cis* (přírodní kaučuk) a *trans* (gutaperča) z rostliny *Isonandra gutta*.



Trochu terminologie je nutné

POLYTERPENY = POLYISOPRENY

Kaučuk > vulkanizace > PRYŽ

Rubber > Vulcanization > Vulcanized Rubber

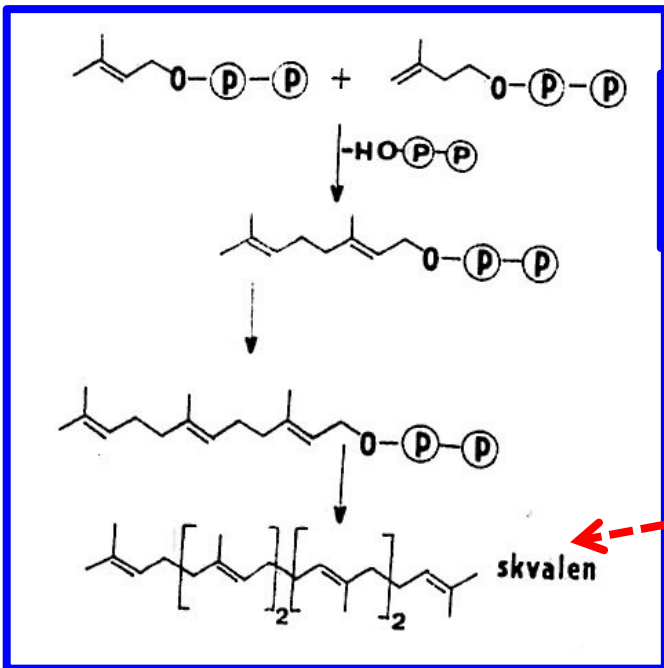
**PŘÍRODNÍ GUMY = POLYSACHARIDY =
KLOVATINY**

Kde se v češtině vzal výraz GUMA?

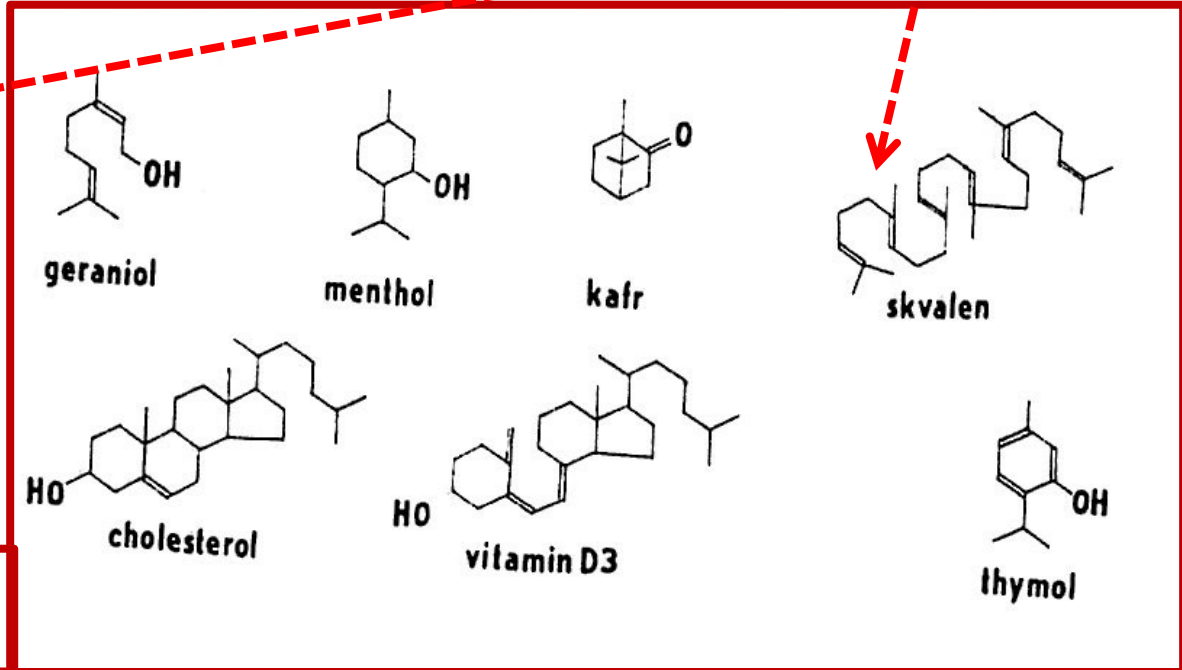
Z německého GUMMI = PRYŽ

Kaučuk je německy Kautschuk

TŘÍSTUPŇOVÁ enzymatická syntéza TERPENOIDŮ



KONDENZACE „hlava – pata“ dvou jednotek „AKTIVNÍHO“ ISOPRENU



TERPENOIDY

POLYTERPENY = POLYISOPRENY

Výskyt v přírodě

- Jsou obsaženy v cca. 2000 rostlinách z různých geografických oblastí
- Stromy, keře, byliny
- **NEJDŮLEŽITĚJŠÍ JE STROM: kaučukovník *Hevea brasiliensis***
- **NADĚJNÁ BYLINA: *Taraxanum koksagyz* (s ním bylo experimentováno i na VÚMCH, nyní PIB a políčka byla v Brně na Riviére)**

SNAD historické snímky!



Obr. 2. Doprava přírodního latexu ke zpracování



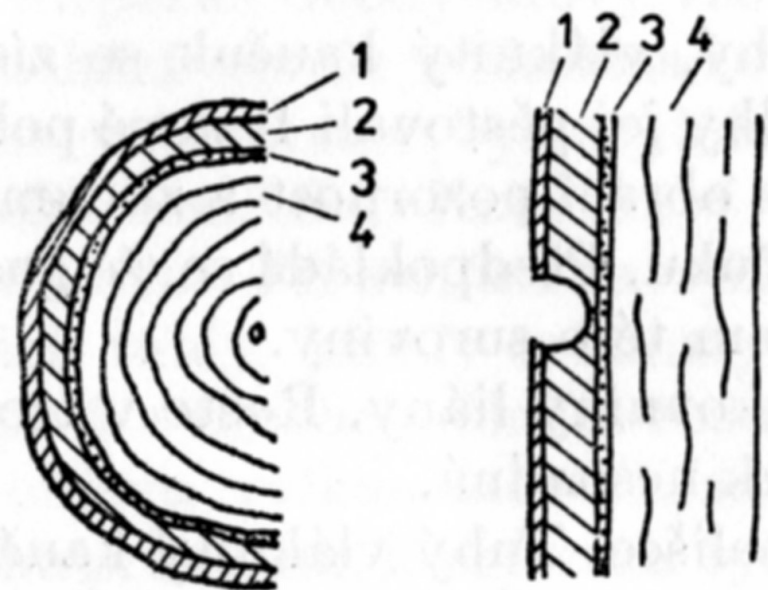
Obr. 3. Srážení přírodního latexu

POLYTERPENY = POLYISOPRENY

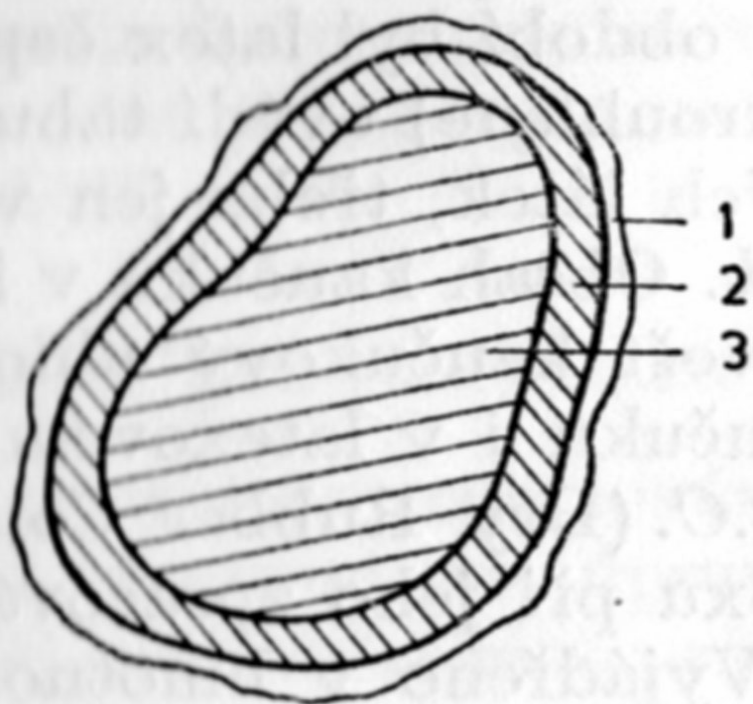
Získávání v přírodě



- **LATEX** (cca. 25 – 35 % kaučuku)
- Koagulace kyselinami (mravenčí, octová) > **KREPOVÝ KAUČUK**
- SUŠENÍ NAD OHNĚM > **UZENÝ KAUČUK**
- Kalandrování a stabilizace proti oxidaci a mikroorganismům
- **Expedice**



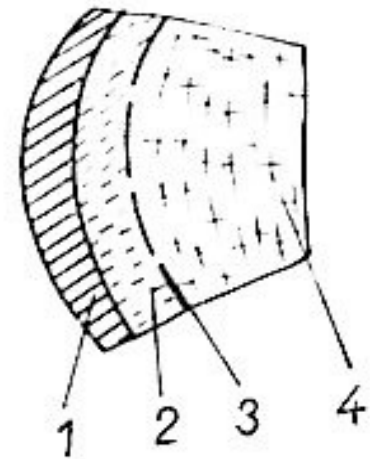
Obr. 2. Vrstvy v řezu kmene
kaučukovníku brazilského
1 — stará odumírající kůra, 2 — mladá
kůra s mléčnicemi, 3 — kambium,
4 — dřevo



Obr. 4. Složení kaučukové částice
v latexu
1 — bílkoviny a pryskyřice,
2 — gel, 3 — sol

LATEX (cca. 25 – 35 % kaučuku) z čeho se skládá

- **Kaučuk (cca. 25 – 35 %)**
- **Voda (60 – 75 %)**
- **Bílkoviny (2 %)**
- **Sacharidy**
- **Minerály**
- **Pryskyřice**



Obr. 1. Řez kmenem,
kaučukovníku
1 — stará kůra,
2 — nová kůra s latexem,
3 — kambium, 4 — dřevo

**UZENÝ
KAUČUK**

**KREPOVÝ
KAUČUK**

Tabulka 1. Složení přírodního kačuku

	Rozmezí hodnot	Střední hodnoty	
		Smoked sheets	Crepes
Voda [hmotn. %]	0,3 — 1,12	0,61	0,42
Acetonový extrakt [hmotn. %]	2,5 — 3,2	2,90	2,70
Bílkoviny [hmotn. %]	2,5 — 3,5	2,80	2,80
Popeloviny [hmotn. %]	0,15 — 0,9	0,38	0,30
Kaučuk [hmotn. %]	92 — 94	93,80	93,60
Chloridy [hmotn. %]	0,002 — 0,01	0,006	0,003
Strany [hmotn. %]	0,02 — 0,05	0,03	0,04
Steroly [hmotn. %]		0,50	0,50
Vyšší mastné kyseliny [hmotn. %]		1,40	1,10
Měd [ppm]	2 — 10	5	4
Mangan [ppm]	0,8 — 4	1,5	1

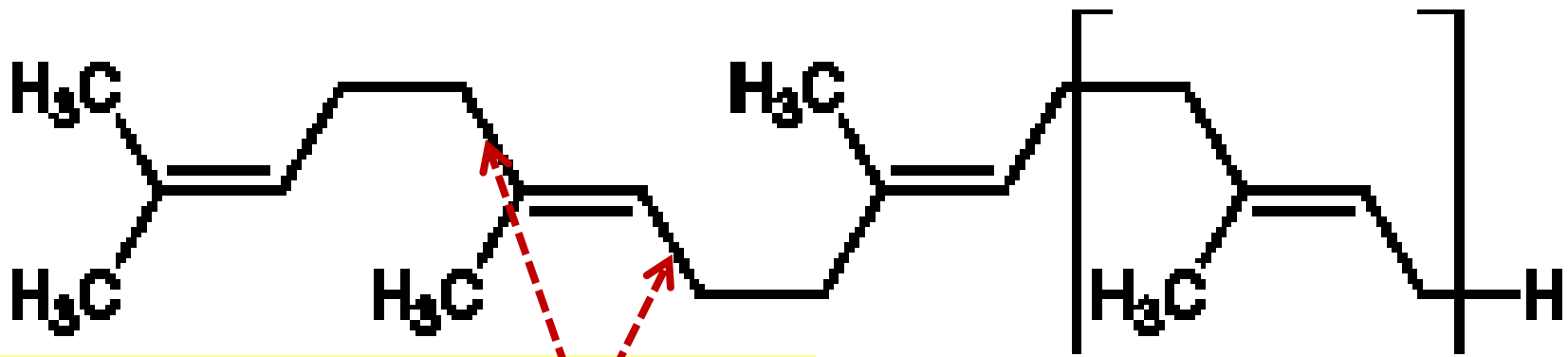
Tabulka 6. Složení přírodního latexu

Složka	Obsah hmotn. %
kaučukový uhlovodík	35
voda	60
bílkoviny	2
pryskyřice a mastné kyseliny	1,8
anorganické sloučeniny a jiné složky	1,2

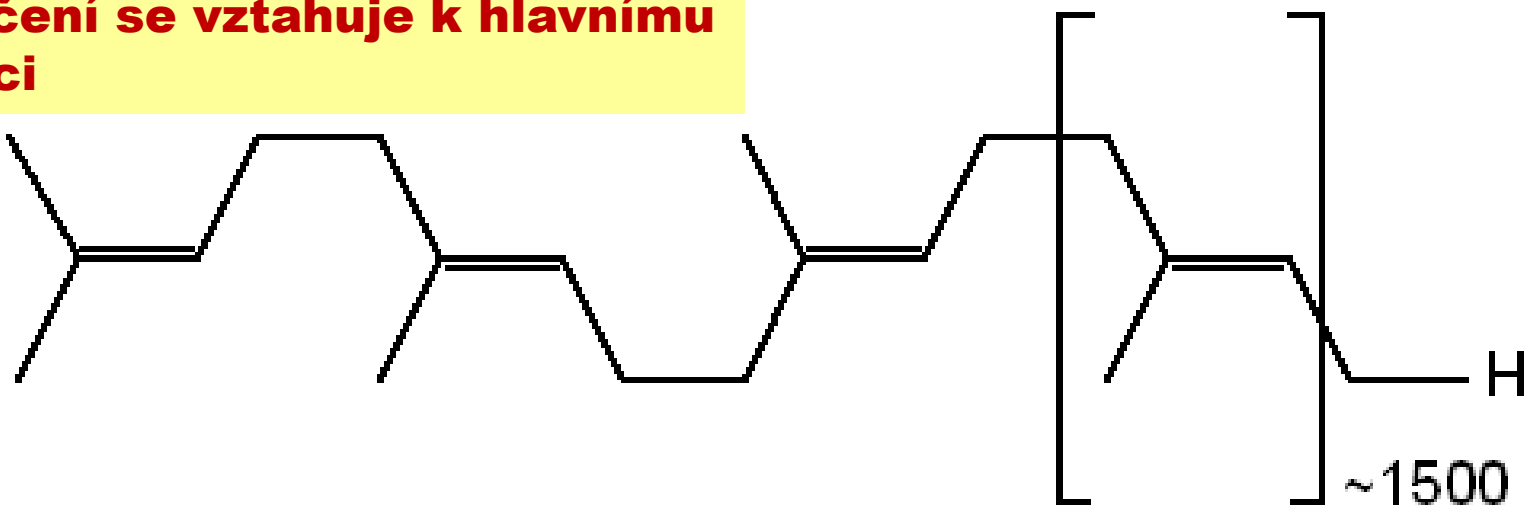
Tabulka 7. Závislost hustoty a viskozity přírodního latexu na obsahu kaučukového uhlovodíku

Obsah kaučukového uhlovodíku hmotn. %	Hustota kg m ⁻³	Viskozita mPa s
20	996	2,5
30	983	4,0
40	972	5,5
50	959	7,5
60	948	27,0
63		53,0

GUTAPERČA - různá prezentace hlavního řetězce v literatuře

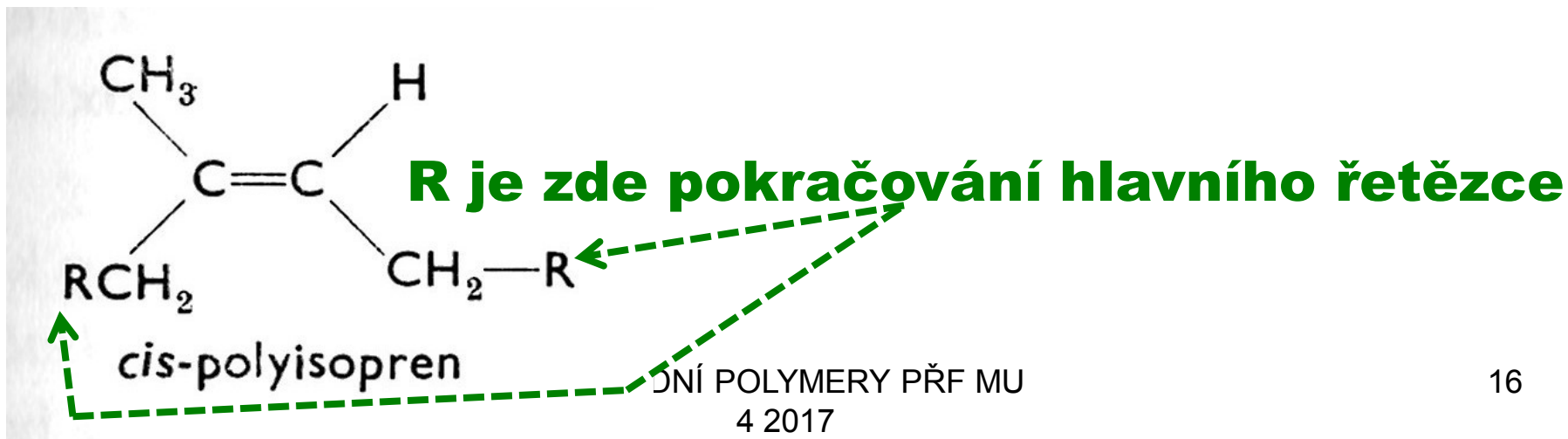
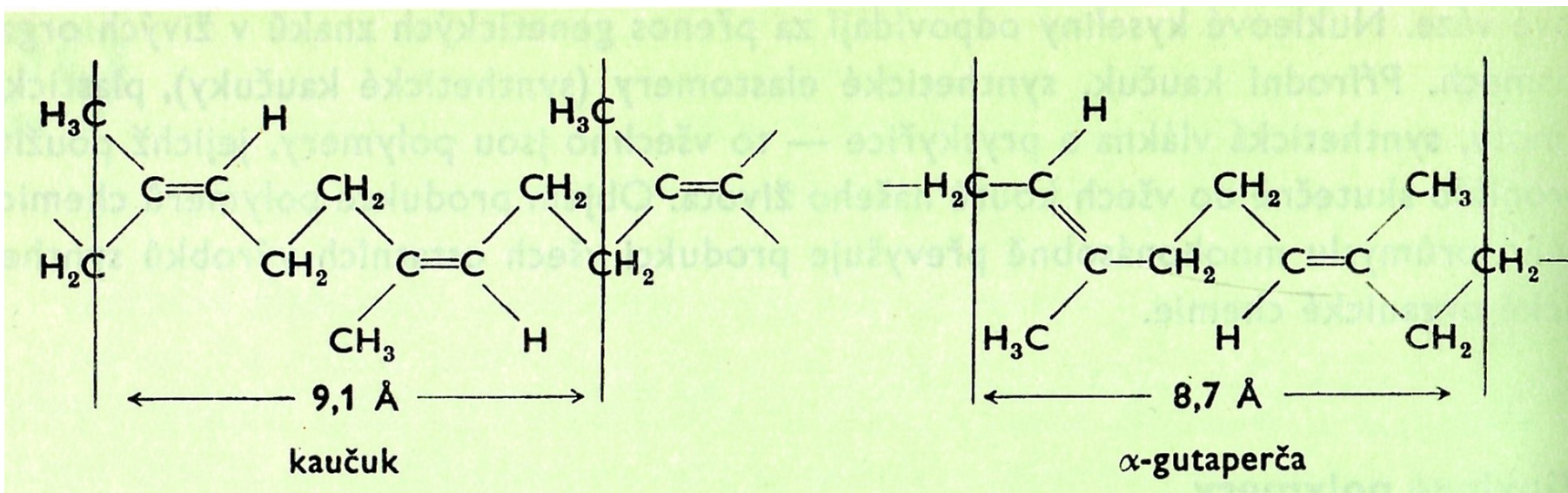


trans-1,4 polyizopren
Označení se vztahuje k hlavnímu řetězci



GUTAPERČA versus PŘÍRODNÍ KAUČUK

různá prezentace hlavního řetězce v literatuře



GUTAPERČA versus BALATA

- **BALATA** je velmi podobná **GUTAPERČI**, ale jen fyzikálními vlastnostmi, ne **chemicky**
- **BALATA** je měkčí > byla používána do **žvýkaček**, nyní syntetické náhražky
- Nyní má jen (**ZATÍM**) **okražový a klesající využití**

Manilkara bidentata is a species of *Manilkara* native to a large area of northern [South America](#), [Central America](#) and the [Caribbean](#). Common names include bulletwood, **balatá**, ausubo, massaranduba, and (ambiguously) "[cow-tree](#)".

Balatá is a large [tree](#), growing to 30–45 m (98–148 ft) tall.

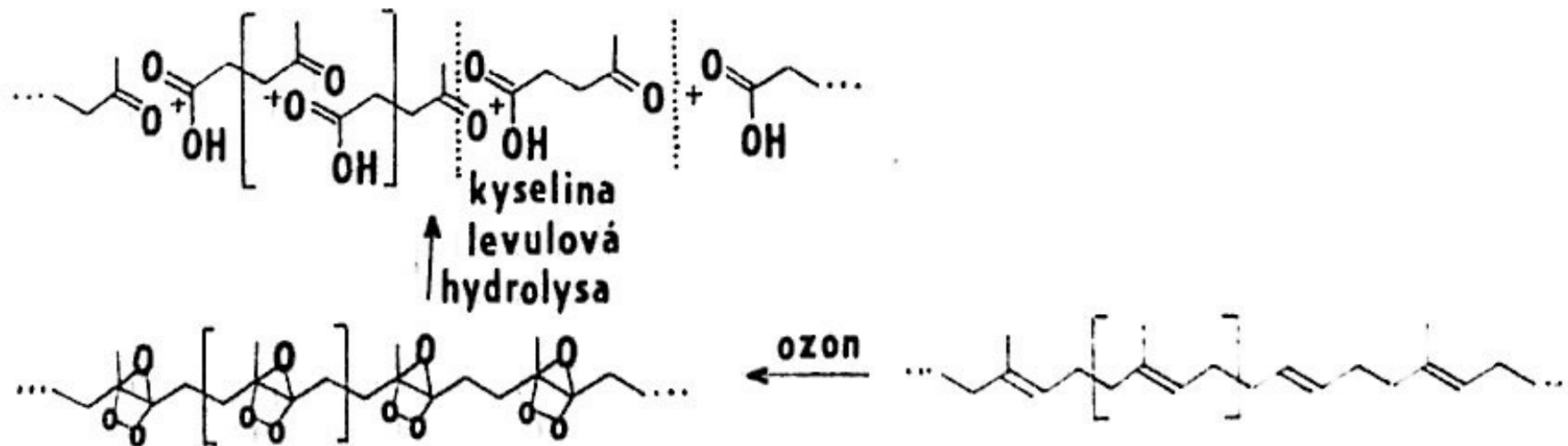
Its latex is used industrially for products such as

[chicle](#) CHICLE ([/'tʃɪkəl/](#)) is a [natural gum](#) >

POLYSACHARID, nikoli POLYTERPEN!

POLYTERPENY = POLYISOPRENY

Jak byla odhalena struktura



Zde je toto demonstrováno na:
Trans > GUTAPERČA

ZPRACOVÁNÍ PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

Před vulkanizací

- **„Lámání kaučuku“** – štěpení řetězců na kratší působením mechanické energie a kyslíku
- **Přidání dalších složek a prohnětení (homogenizace):**
 - Plniva (hlavně saze, amorfni SiO_2 ,)
 - Změkčovadla
 - Pigmenty,
 - Antioxidanty a antiozonanty
 - **Vulkanizační činidla (síra, urychlovače, ...)**
 - Maziva

ZPRACOVÁNÍ PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

Jedno typické složení směsi

Složka	Díly	Účel
PŘÍRODNÍ KAUČUK	40	
Syntetický kaučuk 1	30	Modifikace vlastností
Syntetický kaučuk 2	30	Modifikace vlastností
ZnO	3 – 4	Urychlovač vulkanizace
Kyselina stearová	2	Mazivo
Saze ztužující	30	Modifikace vlastností
Změkčovaadlo	4	Modifikace vlastností
Síra	2 – 3	Vulkanizace (sít'ování)
Antioxidant, antiozonant	1,5	Ochrana proti stárnutí vlivem kyslíku a ozónu

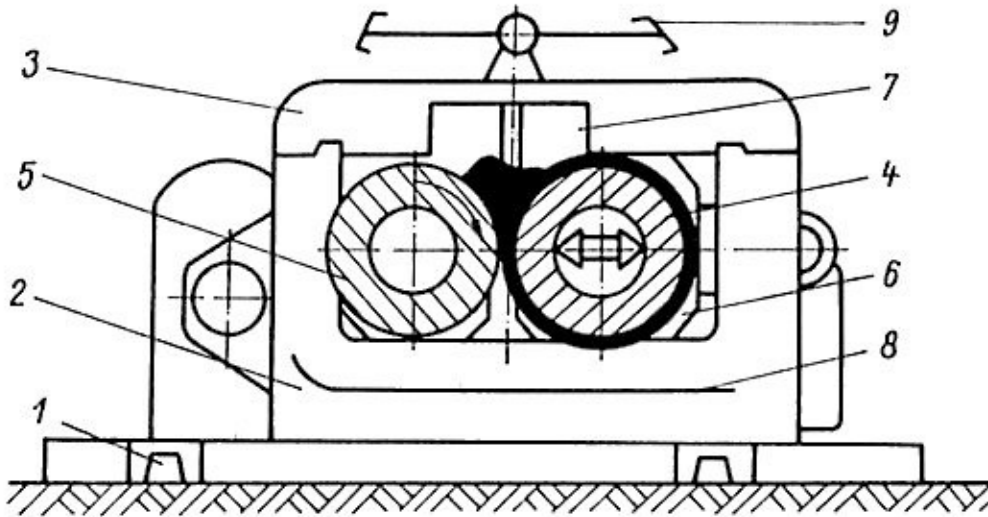
Lidé od kaučuku a PVC většinou nepracují s %, ale s DÍLY!

Co jsem já dělal zajímavého

PODKLADY PRO SOUDNÍHO ZNALCE

- černá skvrna na kapotáži závodní motoriky
- **JE TO OD ASFALTU NEBO OD PNEUMATIKY?**
- **SEM + EDX** analýzy prvků ve skvrně
- „Po čem jsem šel“
 - síra (vulkanizace)
 - ZINEK (vulkanizační urychlovače jsou na bázi zinku)
- **VÝSLEDEK: je to od asfaltu, nebyla tam síra ani zinek**

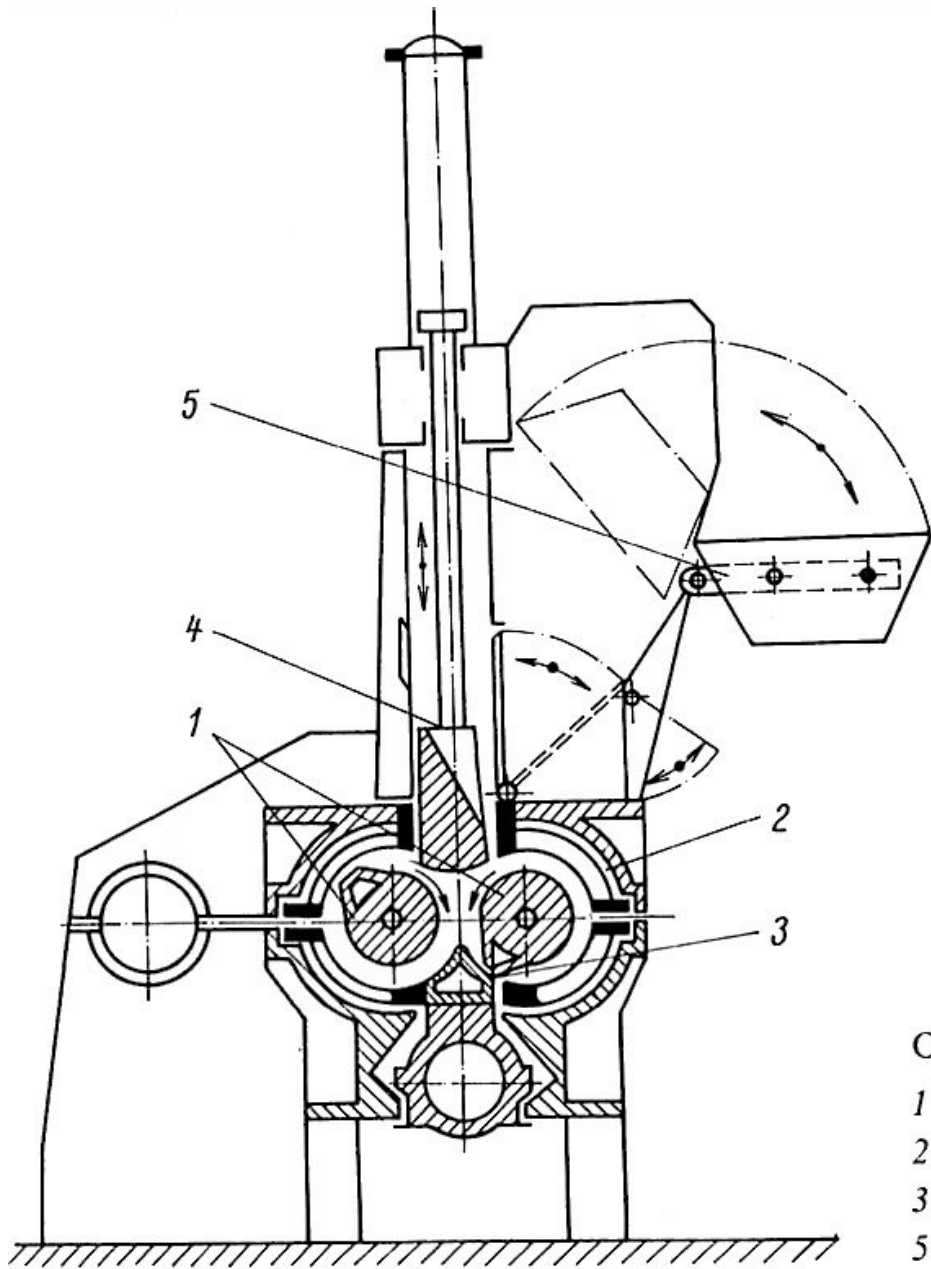
Dvouválec



Obr. 4. Schéma míchání směsí na dvouválci

1 – základní rám,
2 – postranice, 3 – třmen,
4 – přední stavitelný válec,
5 – zadní válec s hnacím
ústrojím, 6 – ložiskové těleso,
7 – stírací deska, 8 – vana,
9 – tyč pro nouzové
zastavení stroje

BUNBARY (vynálezce stroje) Hnětič



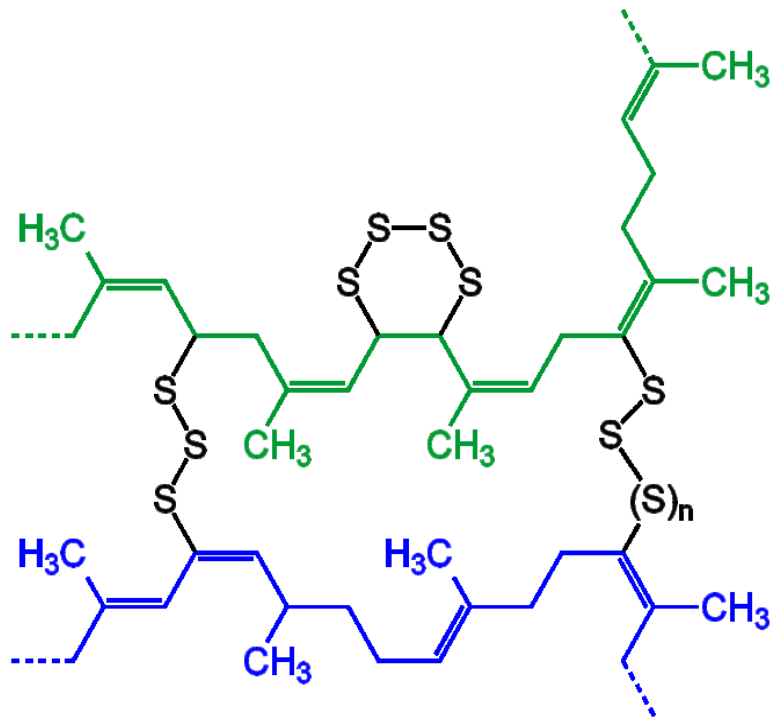
Obr. 10. Hnětací stroj

- 1 – hnětadla,
- 2 – hnětací komora,
- 3 – uzávěr, 4 – beran,
- 5 – násypka

Různé popisy VULKANIZACE **následující tři snímky**

VULKANIZACE PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

Elementární sírou 1



Směsi s PŘÍRODNÍM KAUČUKEM se VULKANIZUJÍ při teplotách 150 – 180 °C. Syntetické kaučuky se VULKANIZUJÍ při teplotách 180 – 220 °C

VULKANIZACE VĚTŠINOU NEJDE PŘES ZREAGOVÁNÍ DVOJNÉ VAZBY, TA SE VĚTŠINOU ZACHOVÁ > CITLIVOST NA OZÓN

VULKANIZACE PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

Elementární sírou 2

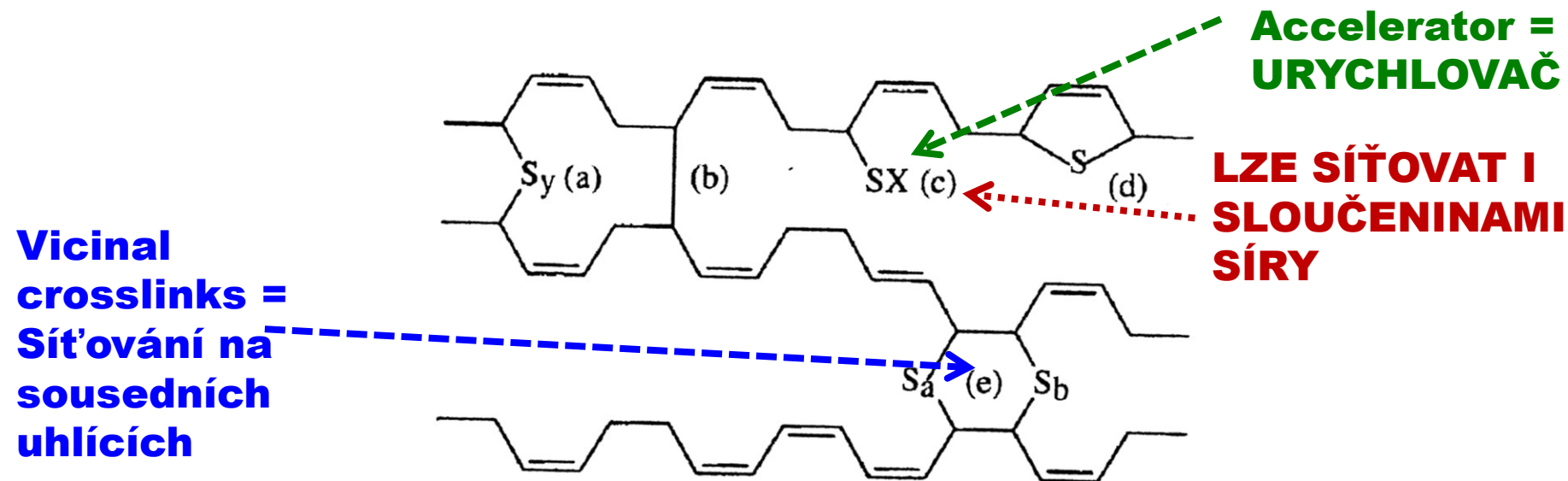


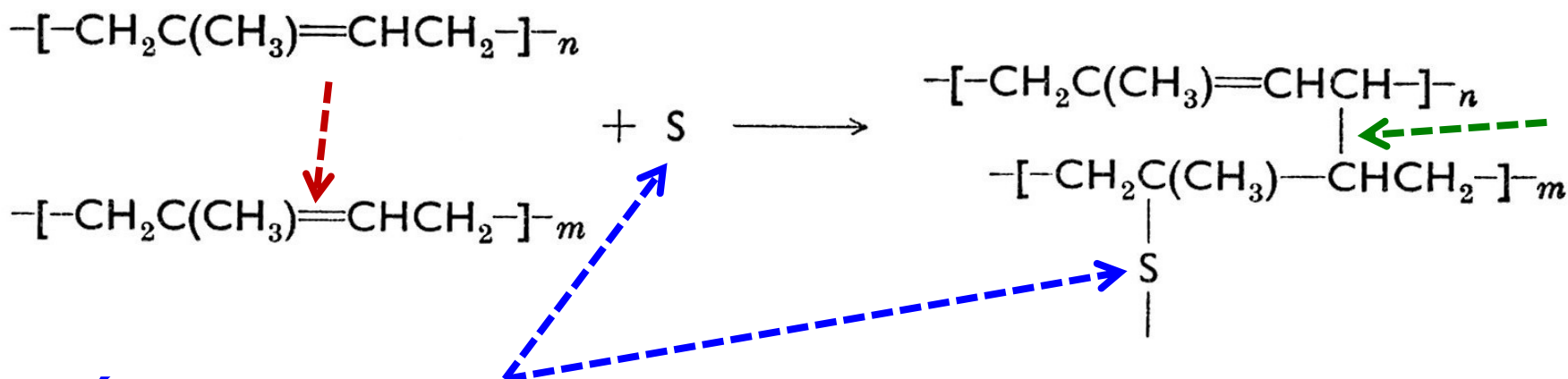
FIG. 2. — Various chemical structures encountered in accelerated sulfur vulcanization. (a) sulfur crosslinks ($y = 1$ mono, $y = 2$ di and $y > 2$ polysulfide crosslinks); (b) carbon-carbon crosslink; (c) pendant accelerator sulfide where X is the accelerator moiety; (d) cyclic sulfide; and (e) vicinal crosslinks that have junction points at common olefin chains and constitute only one elastically effective crosslink. Figure adapted from Nieuwenhuizen *et al.*³

Pouze toto sesít'ování tvoří elastické (pružné) chování

VULKANIZACE PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

Elementární sírou 3

Tady uvažují i vazbu C-C, na kterou se „spotřebovala“ jedna dvojná vazba, což není obvyklé!



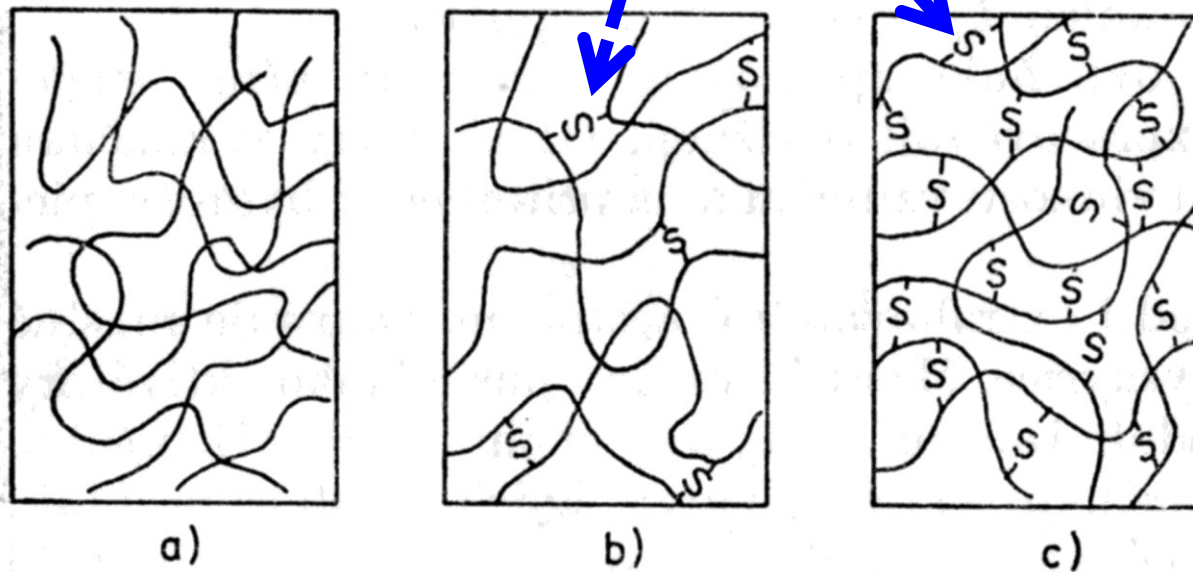
SÍRA jako atom je napsána jen pro zjednodušení

MŮŽETE SE TEDY SETKAT S RŮZNÝMI ZÁPISY VULKANIZACE, KDE ASI SPRÁVNÉ JSOU NA DVOU PŘEDEŠLÝCH SNÍMCÍCH

VULKANIZACE PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

Elementární sírou 4

**Síra není jeden atom, ale
ŘETĚZECH ATOMŮ SÍRY**

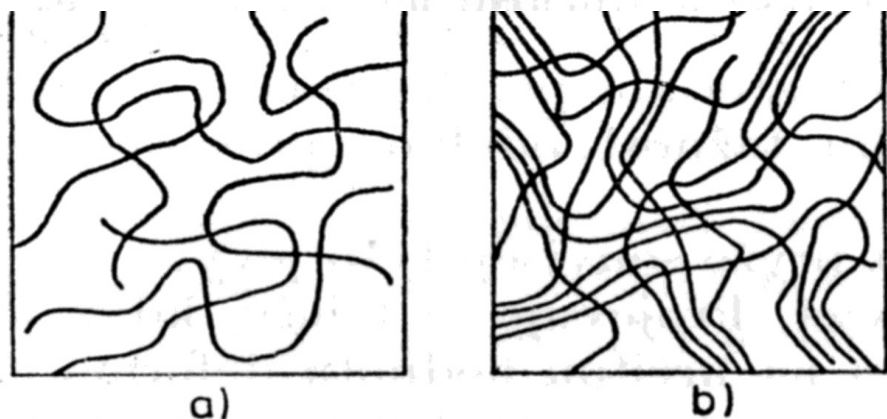


Obr. 7. Struktura kaučuku
a pryže
a — nezvulkanizovaný
kaučuk, b — měkká pryž,
c — tvrdá pryž

KRYSTALIZACE PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

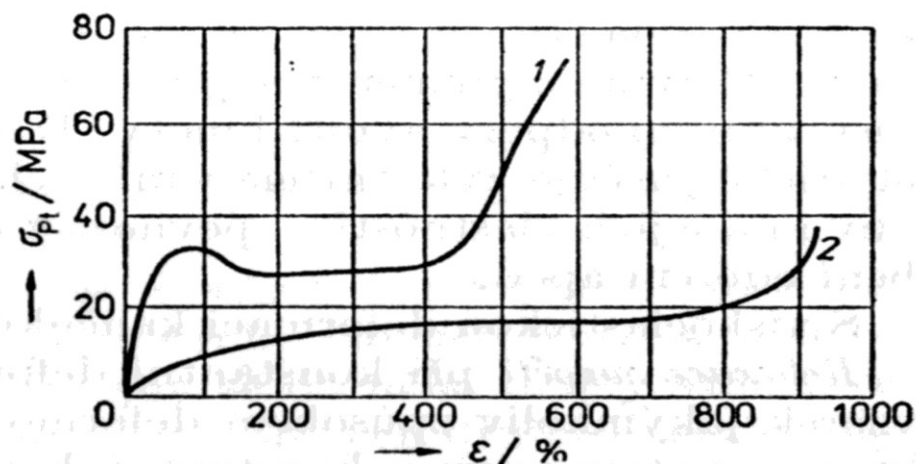
Dobré předpoklady pro krystalizaci mají látky, které se mohou prodloužit o několik set procent bez porušení soudržnosti hmoty, látky s dlouhými

pravidelnými makromolekulami, např. přírodní kaučuk. Průběh jeho jeho krystalizace zřetelně ukazuje deformační křivka (obr. 36). Po překonání počátečního odporu se makromolekuly více méně samovolně urovňávají a v tomto úseku stačí ke značnému prodloužení zcela malé zatížení. Jakmile se však dosáhne maxima orientace, odpor materiálu prudce vzroste a k dalšímu prodloužení je již zapotřebí značného zatížení. Uvolněním tahové síly nebo přetržením vzorku se krystalická struktura zruší.



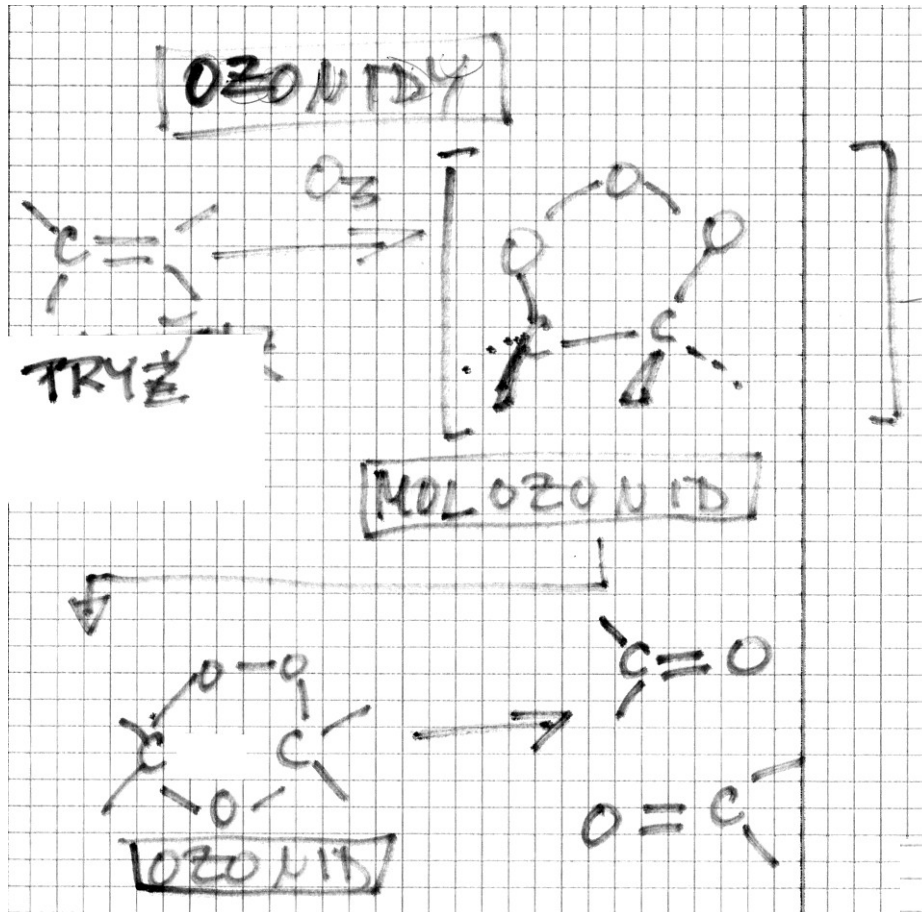
Obr. 35. Krystalizace makromolekulární látky

a — struktura neorientovaná (amorfní),
b — orientovaná částečně (krystalická)



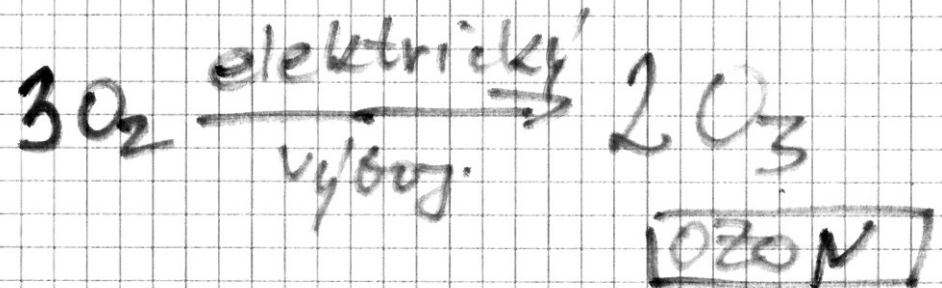
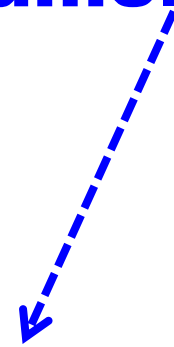
Obr. 36. Deformační křivky
1 — polyamid, 2 — přírodní kaučuk,
 σ_{Pt} — pevnost v tahu, ϵ — poměrné prodloužení

Degradace kaučuku ozónem



Ozón je přirozenou součástí ovzduší a vzniká např. při blesku (elektrický výboj v atmomsféře)

Vzniká i uměle



VULKANIZACE PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

Sloučeninami síry

**Charles GOODYEAR (1839) – vynálezce
vulkanizace přírodního kaučuku sírou**

**OBSAHY SÍRY jsou 1 – 5 % (měkká
pryž) až do 15 – 30 % (akuskříně)**

**OBSAHY SÍRY jsou 1 – 5 %
(měkká pryž) až do 15 – 30 %
(V MINULOSTI akuskříně)**

Výrobek	Obsah kaučuku (% hmot.)
Transparentní pryž, máčené zboží, pryžové nitě	Nad 80
Směsi na běhouny a kostry pláštů, cyklo, moto a auto duše, lehčená pryž, kabely elektro	50 – 80
Pryžová obuv, dopravníkové pásy, technická pryž (např. hadice, vlnovce, silentbloky	30 – 50
Akumulátorové skříně, podlahoviny, těsnění	< 30

OBSAHY síry 30 % hmot. a více

EBONIT

Hard rubber was used in the cases of automobile batteries for years, thus establishing black as their traditional colour even long after stronger modern plastics like polypropylene were substituted.

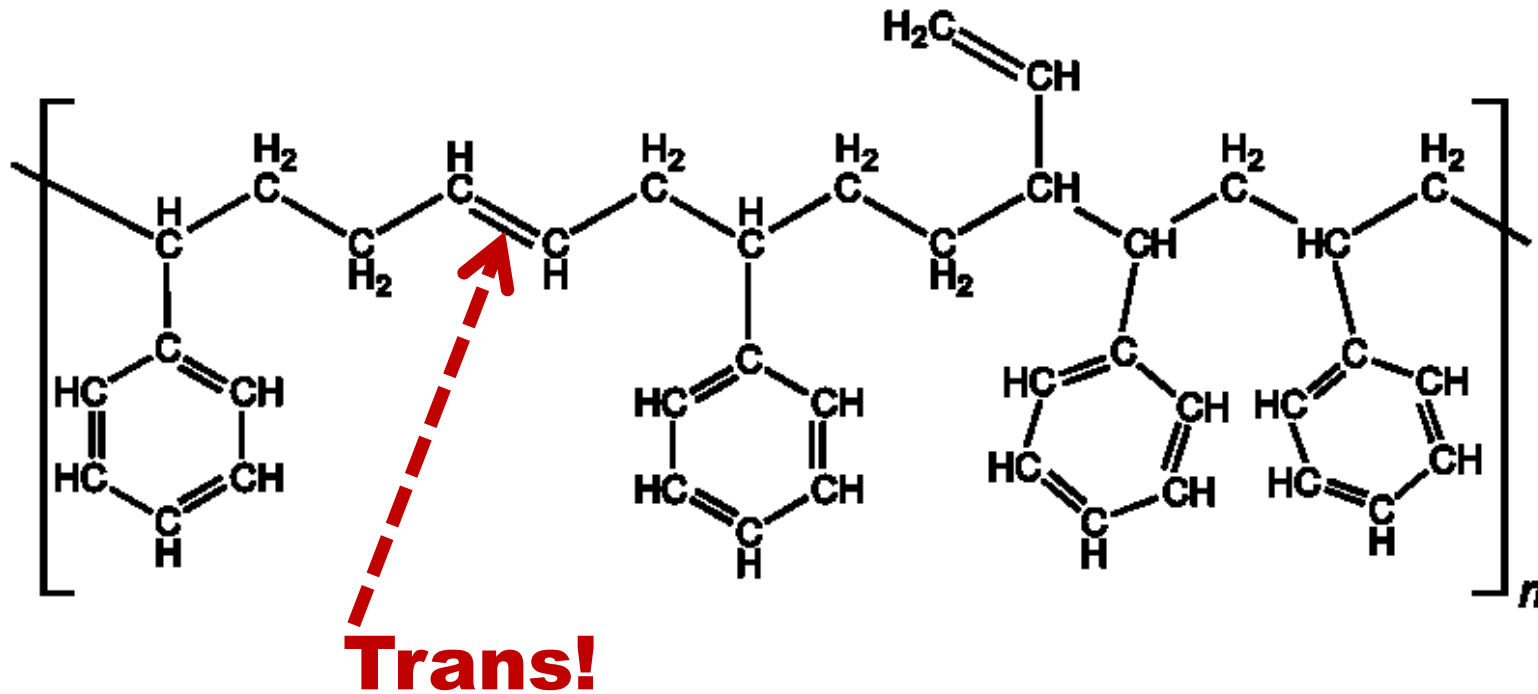
Třeme EBONITOVOU TYČ liščím ohonem

It is also commonly used in physics classrooms to demonstrate static electricity because it is at or near the negative end of the triboelectric series.

PŘÍRODNÍ versus SYNTETICKÝ KAUČUK

- Snahy o přípravu různých syntetických kaučuků trvají už více než 100 let a jsou úspěšné
- **Asi nejrozšířenější SYNTETICKÝ kaučuk je butadien-styrénový kaučuk**
- **PŘÍRODNÍ kaučuk je však stále nenahraditelný**
- **POLYMERACE izoprenu nedává jen cis-izomer > není náhradou přírodního kaučuku**
- **Směsi PŘÍRODNÍ & SYNTETICKÝ KAUČUK umožňují optimalizaci vlastností**

butadien-styrénový kaučuk



KRALEX® 1783

Styren-butadienový kaučuk – SBR

www.synthosgroup.com

VŠEOBECNÁ CHARAKTERISTIKA

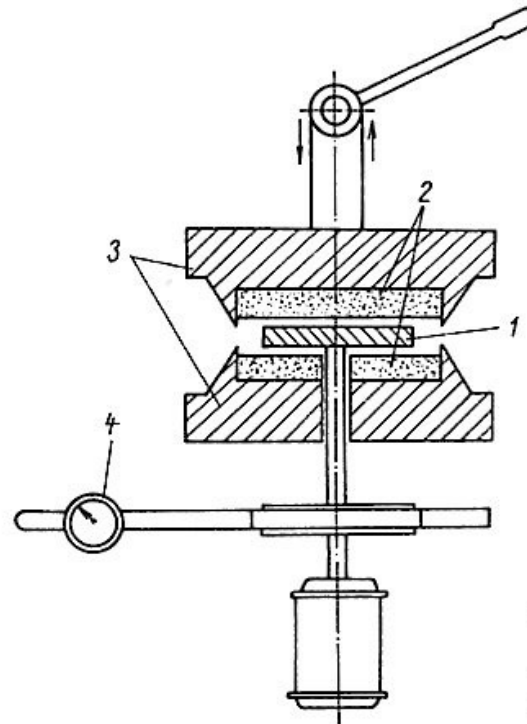
KRALEX® 1783 je standardní olejem nastavený typ styren-butadienových kaučuků vyráběný technologií studené emulzní kopolymerace na bázi směsi mýdel mastných a pryskyřičných kyselin. Typicky obsahuje 23,5% vázaného styrenu a je koagulovaný systémem kyselina a syntetický koagulant. Obsahuje 27% (37,5 dsk) nastavovacího oleje se sníženým obsahem polycyklických aromátů typu RAE a je stabilizovaný barvicím antioxidantem.

ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI KAUČUKU

Parametry	Jednotka	Hodnota	Zkušební metoda
Viskozita Mooney ML 1+4 (100°C) – kalandrovaný vzorek		°ML 44 - 54	ASTM D1646
Obsah těkavých látek	% hm.	max. 0,75	ASTM D5668
Obsah popela	% hm.	max. 0,4	ASTM D5667
Obsah organických kyselin	% hm.	3,6 - 5,4	ASTM D5774
Obsah mýdel	% hm.	max. 0,3	ASTM D5774
Obsah oleje	% hm.	25 - 29	ASTM D5774
Obsah vázaného styrenu	% hm.	22,5 - 24,5	ASTM D5775

Stanovení plasticity. Plasticita je mírou tvárnosti směsi. Podle ní se posuzuje zpracovatelnost směsi. Plasticita je definována jako schopnost hmoty udržet tvar, do něhož byla zformována vnějšími silami, i po odlehčení. Ke stanovení plasticity se používá především metoda Mooney a někdy také metoda Defo. U metody Mooney se ve válcové dutině přístroje, naplněné zkoušenou směsí, otáčí rotor a měří se práce potřebná k otáčení rotoru při konstantním tlaku a dané teplotě. Schéma plastometru je uvedeno na obr. 6.

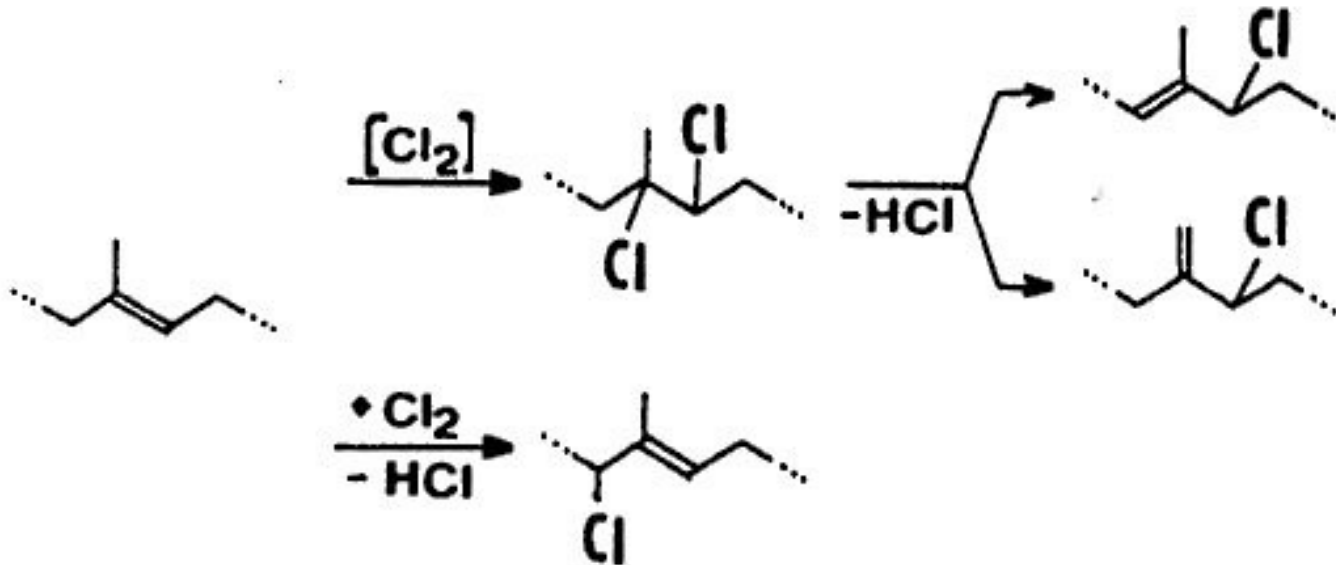
Viskozita Mooney – výklad a měření



Obr. 6. Schéma plastometru Mooney
1 – rotor, 2 – zkoušený materiál,
3 – forma, 4 – registrační zařízení

Modifikace přírodního kaučuku 1

nejběžnější je **CHLORACE** elementárním chlórem



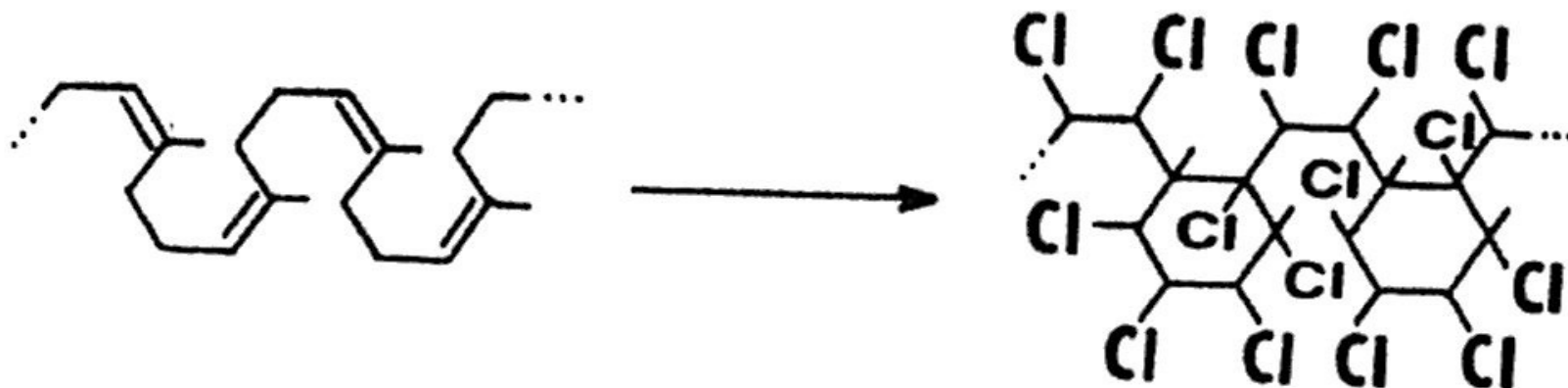
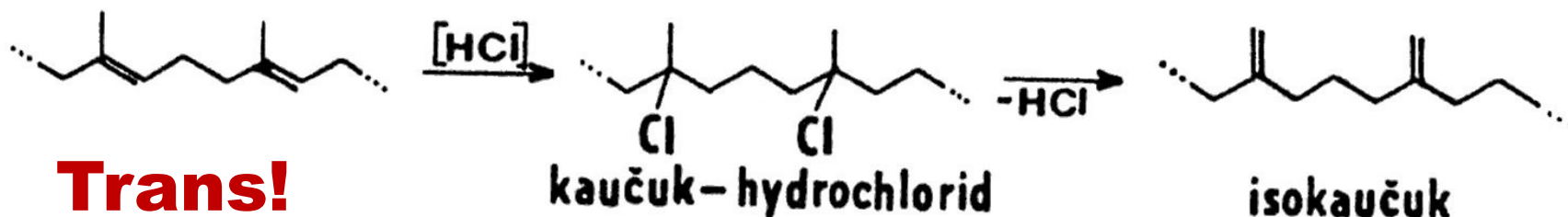
Zde je toto demonstrováno na:

Trans > GUTAPERČA

**Jsou zachovány dvojně vazby >
zachována možnost vulkanizace**

Modifikace přírodního kaučuku 2

méně obvyklé postupy



Kysele katalyzovaná adice H^+ na dvojně vazby, izomerizace a cyklizace > CYKLOKAUČUK

Modifikace přírodního kaučuku (**NE PRYŽE**) a její využití

Typ	Vlastnosti	Použití
Chlorkaučuk (obsahy chlóru až 60 % hmot.)	Filmotvorný, lepší chemická stabilita, snížená hořlavost, ROZPUSTNOST V ORANICKÝCH ROZPOUŠTĚDLECH	Nátěrové hmoty (chemické provozy, např. škrobárny a cukrovary), lepidla
Kaučuk hydrochlorid (modifikace pomocí plynného HCl) (obsahy chlóru až 35 % hmot.)	Filmotvorný, lepší chemická stabilita než přírodní kaučuk, ale horší než chlorkaučuk. snížená hořlavost, ROZPUSTNOST V ORANICKÝCH ROZPOUŠTĚDLECH	Fólie, šlichty pro textilní vlákna

**Chlorkaučuk je asi NEJDŮLEŽITĚJŠÍ
MODIFIKOVANÝ PŘÍRODNÍ KAUČUK**

Modifikace přírodního kaučuku (**NE PRYŽE**) a její využití

Typ	Vlastnosti	Použití
CYKLOKAUČUK	Filmotvorný, ROZPUSTNOST V ORANICKÝCH ROZPOUŠTĚDLECH	Fólie, šlichty pro textilní vlákna, papír, laky, lepidla, tiskové barvy

Modifikace přírodního kaučuku (NE PRYŽE) **CO JSEM DĚLAL JÁ**

Nátěrové hmoty škrobárna v Brně

Pracoval jsem v údržbě ve škrobárně, která se připravovala na kampaň (zahájení zpracování brambor). Natíral jsem velké nádoby zevnitř.

ZKUŠENOST:

Problémem jsou, z hlediska ochrany zdraví, rozpouštědla > větrání (to jsem neměl), ochranná maska nebo častější přestávky na čerstvém vzduchu

Pryž a konzervátor - restaurátor

- **Zásah už potřebují i předměty z pryží!**
- **Obrátil se na mě váš starší kolega zaměstnaný v Technickém muzeu v Brně**
- **PROBLÉM:**
 - **Plynové masky z 1. světové války**
 - ***Plynové masky z 1. REPUBLIKY***

POLYTERPENY a konzervátor - restaurátor

- **GUTAPERČA** > izolace vodičů elektriny > **PRVNÍ PODMOŘSKÝ TELEFONNÍ KABEL EVROPA - AMERIKA**
- **BALATA** > zase jiná rostlina, a similar and cheaper natural material called balatá is often used in gutta-percha's place. The two materials are almost identical, and *balatá* is often called *gutta-balatá*.