

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Polyterpeny

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

POLYMER INSTITUTE BRNO

spol. s r.o.

ladislav.pospisil@polymer.cz

www.polymer.cz

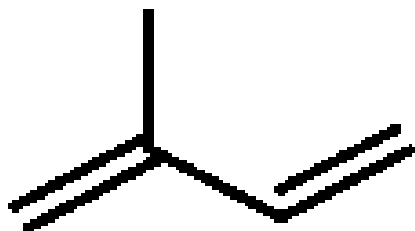
pospisil@gascontrolplast.cz

www.gascontrolplast.cz

UČO:29716

LEKCE	datum	téma
1	19.IX.	Úvod do předmětu - Struktura a názvosloví přírodních polymerů, literatura
2	26. IX.	Deriváty kyselin, - přírodní pryskyřice, vysýchavé oleje, šelak
3	3. X.	Vosky
4	10. X.	Přírodní gummy. Polyterpeny – přírodní kaučuk, získávání, zpracování a modifikace
5	17. X.	Polyfenoly – lignin, huminové kyseliny
6	24. X.	Polysacharidy I – škrob
7	31. X.	Polysacharidy II – celulóza
8	7. XI.	Bílkovinná vlákna I
9	14. XI.	Bílkovinná vlákna II
10	21. XI.	Kasein, syrovátka, vaječné proteiny
11	28. XI.	Identifikace přírodních látek
12	5. XII.	Laboratorní metody hodnocení přírodních polymerů
13	12. XII.	EXKURZE –ŠKROBÁRNA, VÝROBA A ZPRACOVÁNÍ ŠKROBŮ bude zařazeno podle časových možností i jindy
14	19. XII.	EXKURZE – KOŽELUŽNA, VÝROBA KLIHU A ŽELATINY bude zařazeno podle časových možností i jindy

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

Trochu terminologie je nutné

POLYTERPENY = POLYISOPRENY

Kaučuk – vulkanizace – PRYŽ

Rubber – Vulcanization – Vulcanized Rubber

**PŘÍRODNÍ GUMY = POLYSACHARIDY =
KLOVATINY**

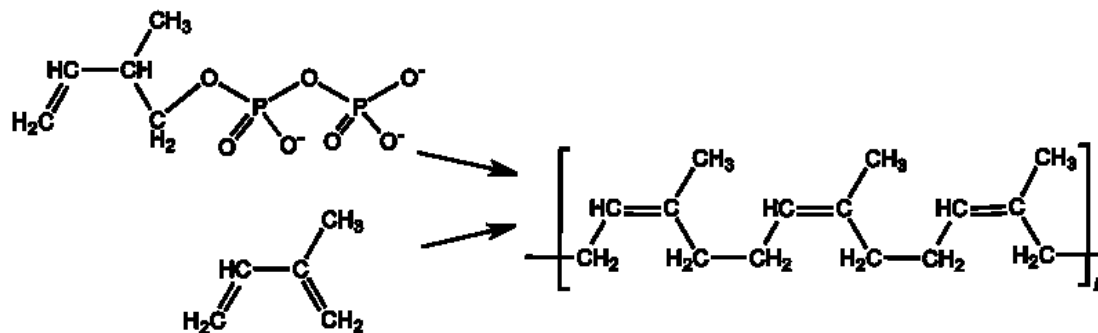
Kde se v češtině vzal výraz GUMA?

Z německého GUMMI = PRYŽ

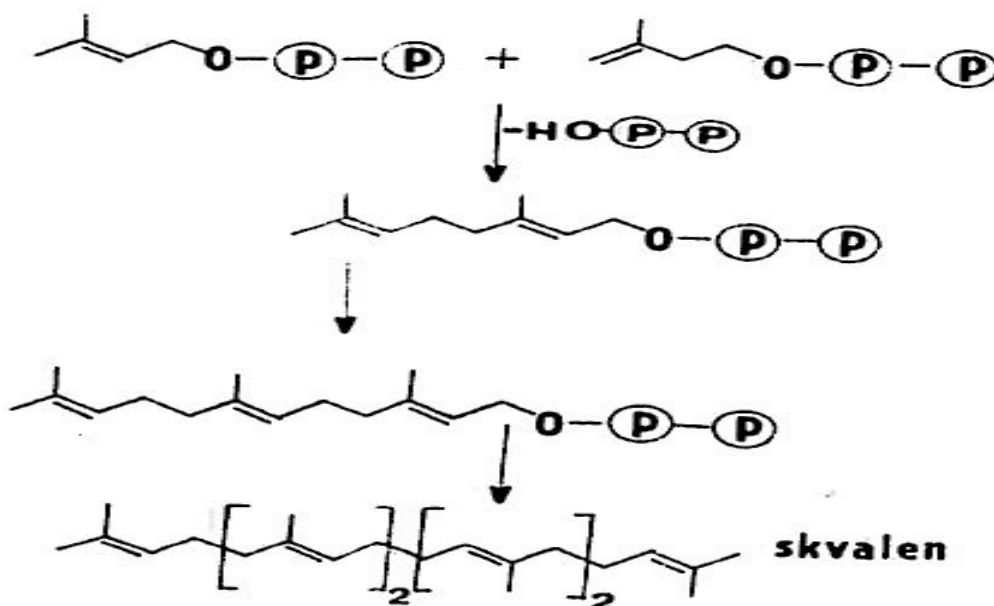
Kaučuk je německy Kautschuk

DVOUSTUPŇOVÁ enzymatická syntéza

1 „AKTIVNÍ“ ISOPREN

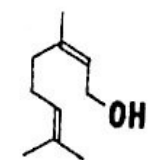
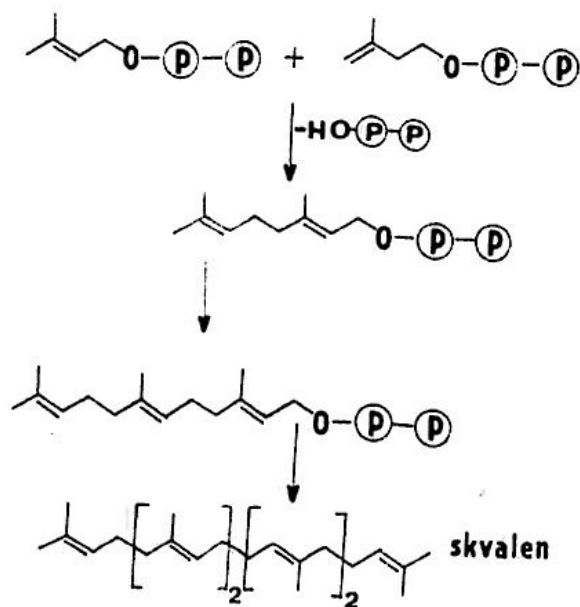


2 KONDENZACE „hlava – pata“ dvou jednotek „AKTIVNÍHO“ ISOPRENU

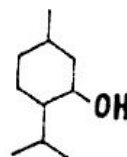


TŘÍSTUPŇOVÁ enzymatická syntéza TERPENOIDŮ

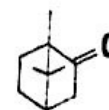
**KONDENZACE „hlava – pata“ dvou
jednotek „AKTIVNÍHO“ ISOPRENU**



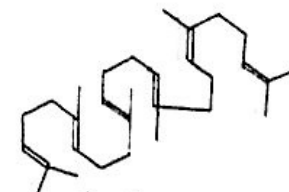
geraniol



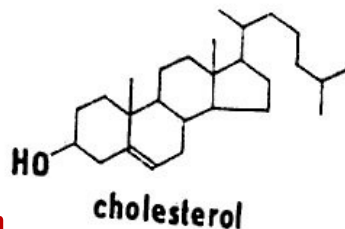
menthol



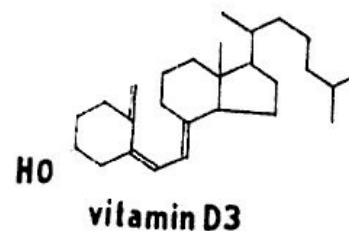
kafr



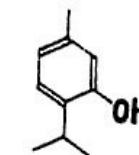
skvalen



cholesterol



vitamin D3



thymol

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)**

POLYTERPENY = POLYISOPRENY

Získávání v přírodě



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

POLYTERPENY = POLYISOPRENY

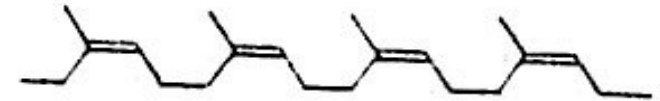
IZOMERY



cis

Přírodní kaučuk

- Vulkanizuje
- Málo odolný proti oxidaci (atmosférickému stárnutí)
- Elastický za normální teploty



trans

Gutta

- Nevulkanizuje
- Odolnější proti oxidaci (atmosférickému stárnutí)
- Není elastický za normální teploty
- Měkne a je elastický nad cca. 50 °C

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

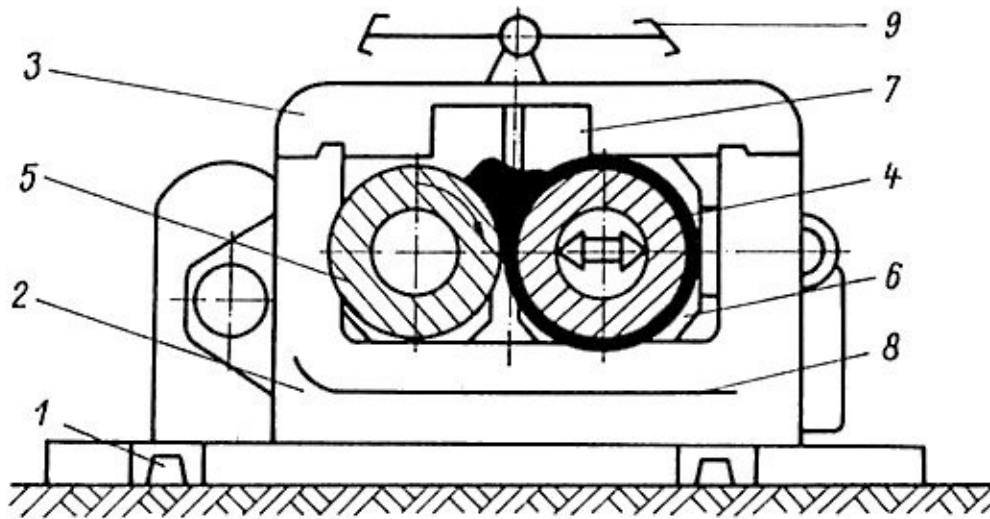
ZPRACOVÁNÍ PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

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

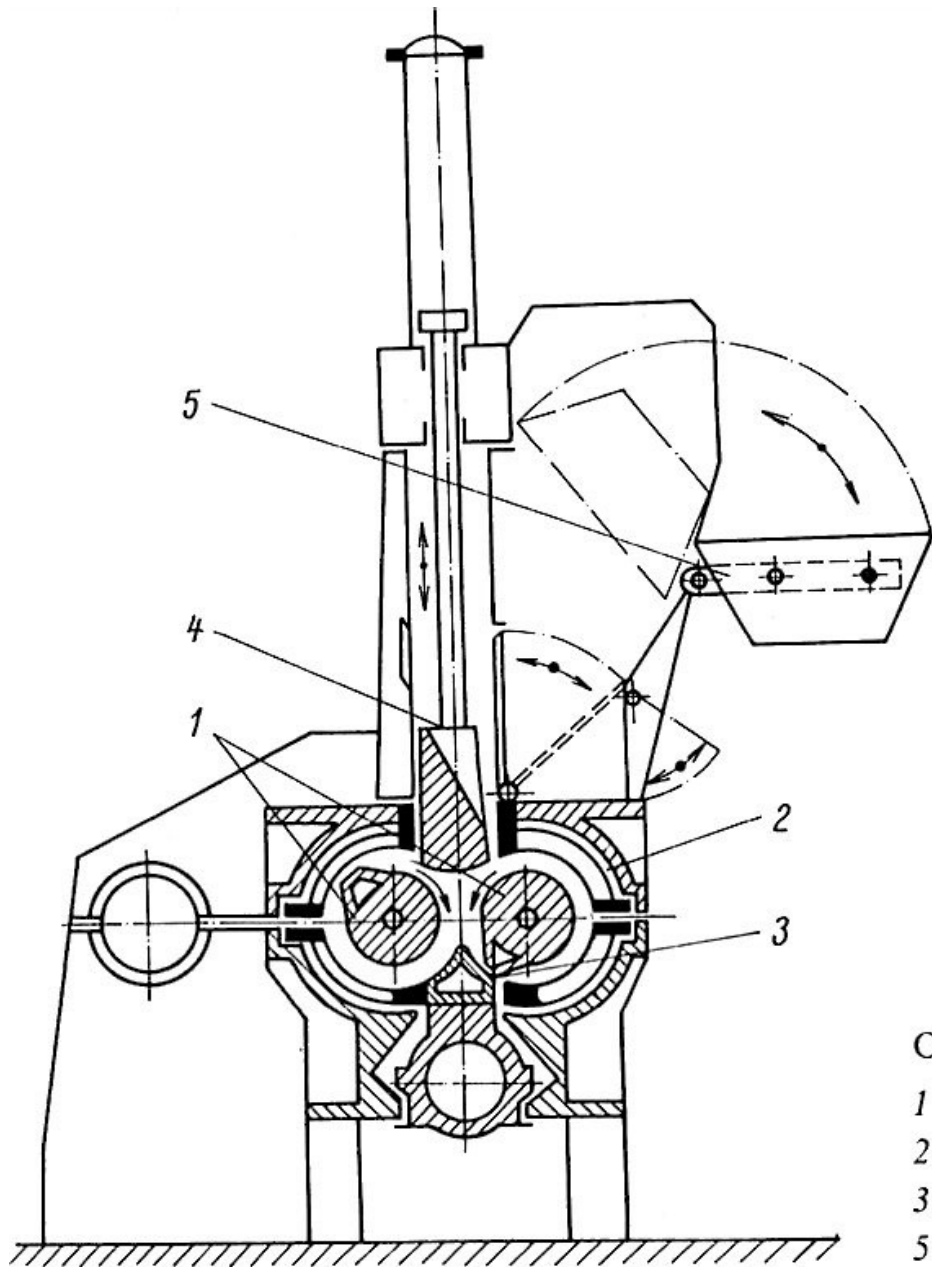
Lidé od kaučuku a PVC většinou nepracují s %, ale s DÍLY!

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

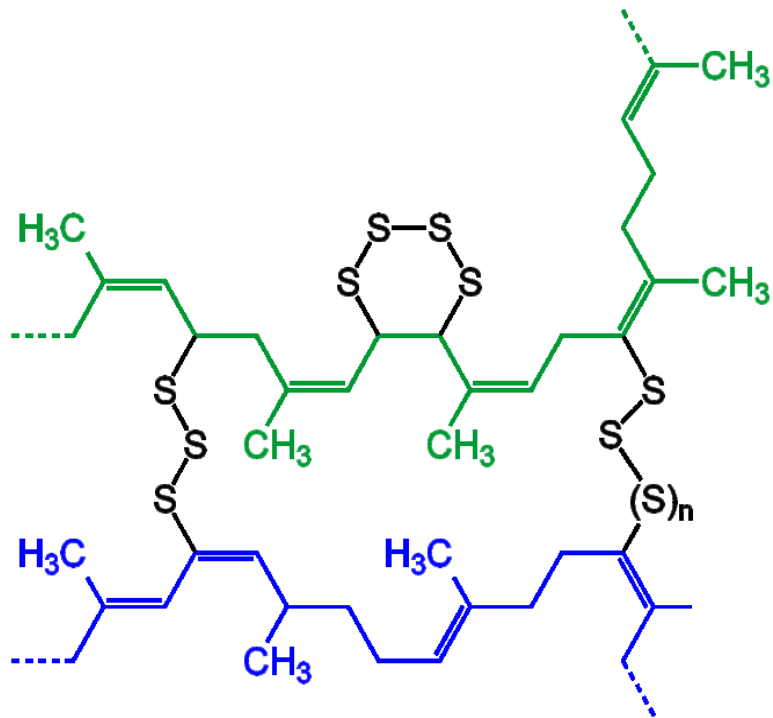


Obr. 10. Hnětací stroj

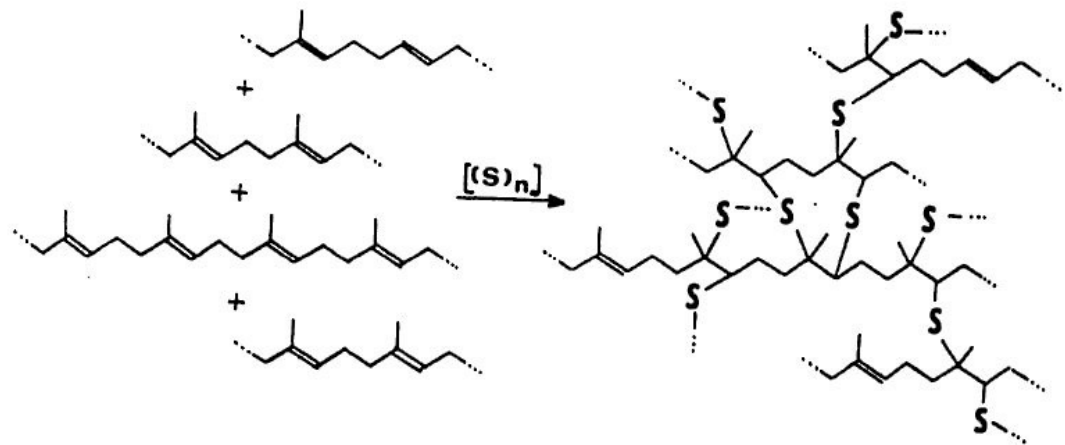
- 1 – hnětadla,
- 2 – hnětací komora,
- 3 – uzávěr, 4 – beran,
- 5 – násypka

VULKANIZACE PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

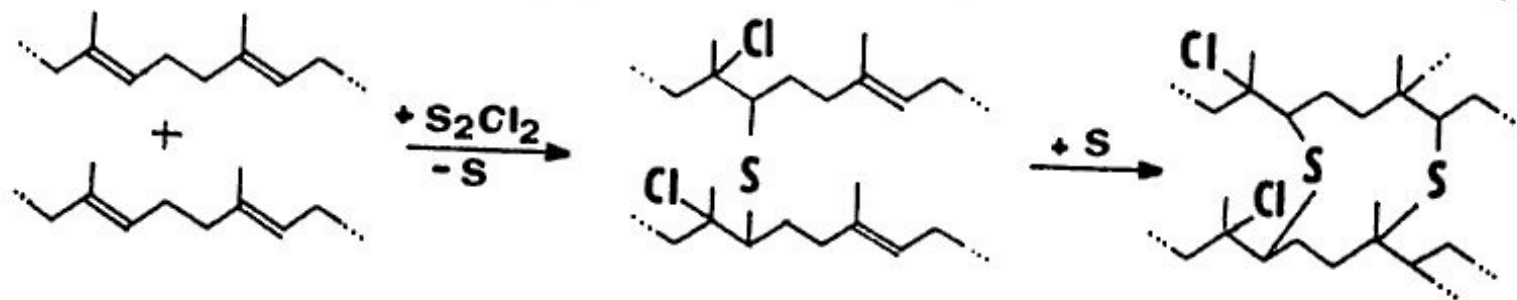
Elementární sírou



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



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)**

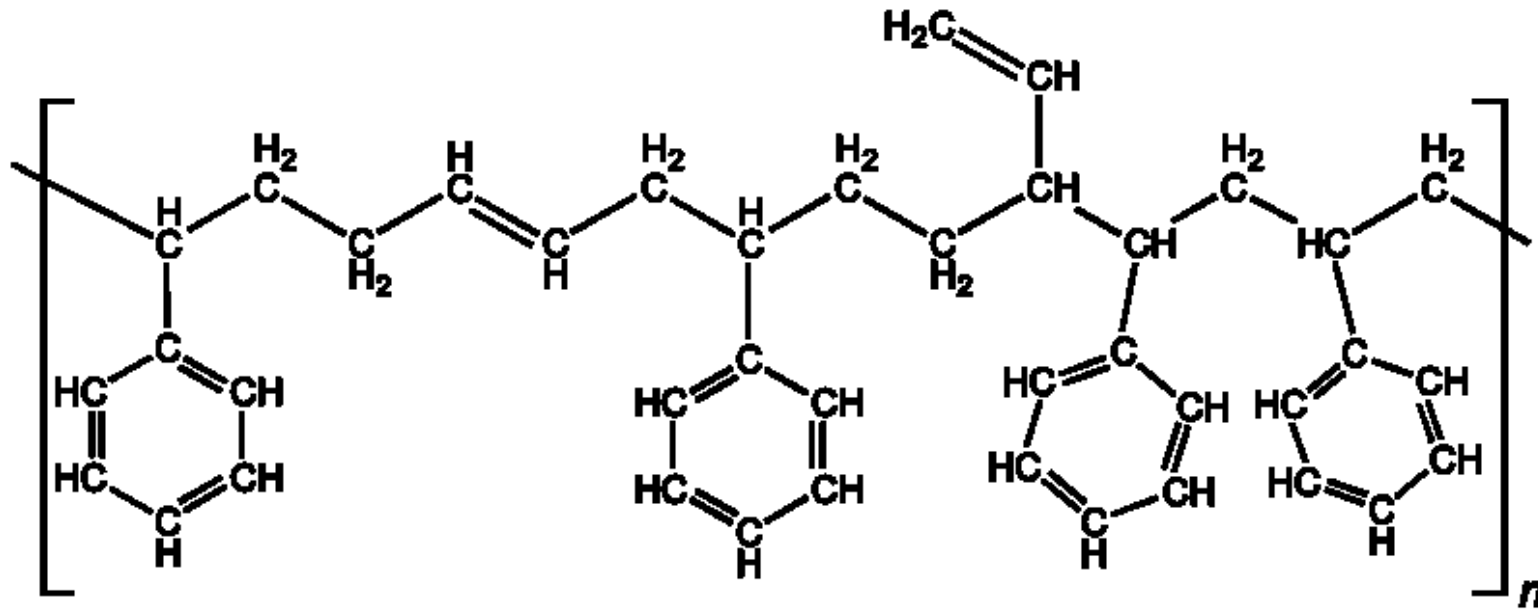
OBSAHY SÍRY jsou 1 – 5 % (měkká pryž) až do 15 – 30 % (akuskříně)

Výrobek	Obsah kaučuku (% hmot.)
Transparentní pryž, máčené zboží, pryžové nitě	Nad 80
Směsi na běhouny a kostry pláštěů, 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

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**
- **Směsi PŘÍRODNÍ & SYNTETICKÝ KAUČUK umožňují optimalizaci vlastností**

butadien-styrénový kaučuk



KRALEX® 1783

Styren-butadienový kaučuk – SBR

www.synthosgroup.com

VŠEOBECNÁ CHARAKTERISTIKA

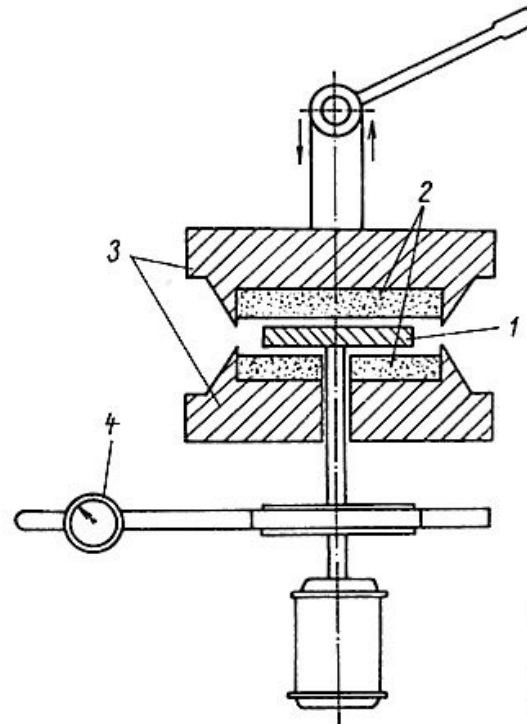
KRALEX® 1783 je standardní olejem nastavený typ styren-butadienových kaučuků vyráběný technologií studené emulzní kopolymerace na bázi směsi mýdel mastných a pryskyřičných kyselin. Typicky obsahuje 23,5% vázaného styrenu a je koagulovaný systémem kyselina a syntetický koagulant. Obsahuje 27% (37,5 dsk) 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

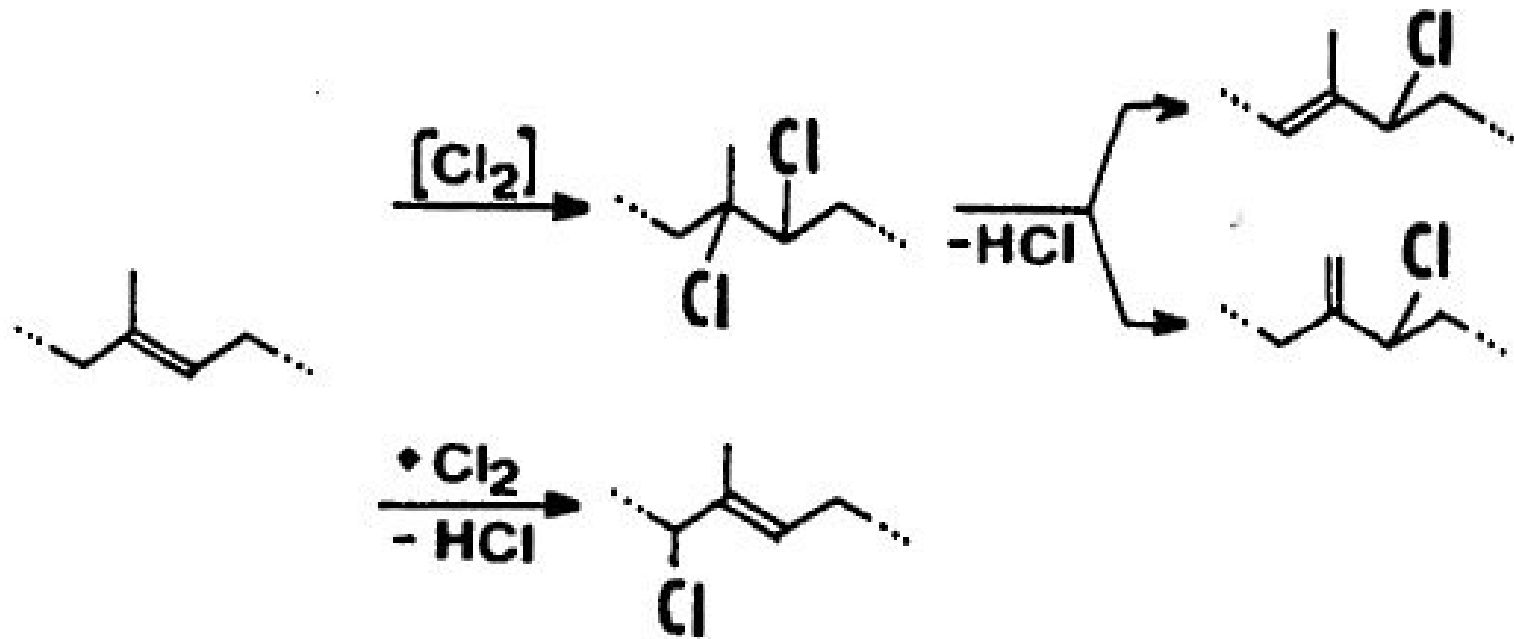
Stanovení plasticity. Plasticita je mírou tvárnosti směsi. Podle ní se posuzuje zpracovatelnost směsi. Plasticita je definována jako schopnost hmoty udržet tvar, do něhož byla zformována vnějšími silami, i po odlehčení. Ke stanovení plasticity se používá především metoda Mooney a někdy také metoda Defo. 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 nejběžnější je CHLORACE elementárním chlórem



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

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