UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

ÚSTAV ORGANICKÉ CHEMIE A TECHNOLOGIE

PŘÍRODNÍ KAUČUK, VLASTNOSTI A SOUČASNÉ VYUŽITÍ

Bakalářská práce

Autor práce: Kristýna Jeřábková

Konzultant: Ing. Kateřina Nechvílová

Vedoucí práce: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

THE UNIVERSITY OF PARDUBICE

FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

NATURAL RUBBER, PROPERTIES AND ACTUAL UTILIZATION

Thesis

Kristýna Jeřábková

2016

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne

Kristýna Jeřábková

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala především své konzultantce Ing. Kateřině Nechvílové za odbornou pomoc, trpělivost, inspiraci, cenné rady a připomínky, které mi pomohly tuto bakalářskou práci zpracovat. Dále děkuji vedoucí této bakalářské práce prof. Ing. Andrée Kalendové, Dr. Rovněž děkuji svým rodičům, sourozencům, příteli a přátelům za velkou trpělivost, finanční a morální podporu při studiu.

SOUHRN:

Přírodní kaučuk nachází i dnes mnoho různých aplikací v různých odvětvích současného průmyslu. Vůči syntetickému protějšku vykazuje některé výhody. Patří mezi makromolekulární látky přírodního původu zahrnující pryskyřice rostlinného a živočišného původu, které jsou používány lidmi odedávna.

Tato bakalářská práce se zabývá využitím přírodního a syntetického kaučuku, zohledňuje výhody a nevýhody a popisuje nové postupy výroby kaučuků.

KLÍČOVÁ SLOVA:

přírodní a syntetický kaučuk, vlastnosti, charakteristika, použití, využití

SUMMARY:

A nature rubber finds a lot of different applications in several sectors of the industry today. It has got some advantages compared to its synthetic counterpart. The origin nature components, which accounts one groupe of macromolecular substances, are beiing used for a long time of human period. There are a lot of substances which contain resins of plant or animal origin.

The main aim of this thesis is focused on using natural and synthetic rubber, takes into account the advantages and disadvantages and possible new procedures rubbers.

KEYWORDS:

narural and synthetic rubber, properties, characteristics, application, use

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ 9

SEZNAM ZKRATEK 10

Úvod 11

1 Makromolekulární látky 12

1.1 Základní pojmy v makromolekulární chemii 12

1.2 Historický vývoj 12

1.3 Struktura makromolekulárních látek 13

1.4 Základní vlastnosti makromolekulárních látek 14

2 Základní reakce při syntéze polymerů 16

2.1 Polykondenzace 16

2.2 Polyesterifikace a Polyamidace 17

2.2.1. Fenolformaldehydové a močovinoformaldehydové pryskyřice 17

2.2.2. Melaminoformaldehydové pryskyřice 18

2.2.3. Silikony 19

2.2.4. Polyalkylensulfidy 19

2.2.5. Oxidační polykondenzace a rekombinace 19

2.3. Polyadice 20

2.3.2. Polyurethany 20

2.3.3. Epoxidové pryskyřice 21

2.4. Polymerace 21

2.4.2. Radikálová polymerace ... 22

2.4.3. Koordinační polymerace ... 22

2.4.4. Iontová polymerace ... 23

3. Makromolekulární látky přírodního původu ... 24

3.2. Polysacharidy ... 24

3.2.2. Celulosa ... 25

3.2.3. Škrob ... 25

3.2.4. Chitin a chitosan ... 26

3.3. Lignin ... 26

3.4. Bílkoviny ... 27

4. Kaučuk ... 28

4.2. Historie ... 28

4.3. Získávání ... 29

4.4. Zpracování a výroba ... 30

4.4.2. Koncentrační metody pro úpravu přírodního kaučuku ... 31

4.4.3. Obecná výroba pryžových materiálů ... 32

5. Chemické reakce při zpracování přírodního kaučuku ... 34

5.2. Vulkanizace ... 34

5.2.2. Podstata vulkanizace ... 34

5.2.3. Plastikace ... 34

6. Syntetický kaučuk ... 35

6.1. Syntetický gumárenský průmysl 37

6.2. Výroba syntetického kaučuku 37

6.2.1. Emulzní výroba 37

6.3. Odlišnosti syntetického kaučuku od přírodního kaučuku 38

7. Využití syntetického kaučuku 40

8. Nové trendy ve využití přírodního kaučuku 42

9. Využití přírodního kaučuku v praxi 44

10. Výhody a nevýhody přírodního kaučuku 45

11. Přínosy bakalářské práce 46

12. Závěr 47

13. Seznam použité literatury 48

xxx

SEZNAM OBRÁZKŮ:

Obr. 1. Příklady reakčních skupin (str. 16)
Obr. 2. Fenolformaldehydová pryskyřice (str. 20)
Obr. 3. Dimethylmočovina (str. 20)
Obr. 4. Hexamethylolmelanin (str. 20)
Obr. 5. Silikon (str. 21)
Obr. 6. Polyalkensulfid (str. 21)
Obr. 7. Polyurethan (str. 23)
Obr. 8. Epoxidová pryskyřice (str. 23)
Obr. 9. D-gyceraldehyd, dihydroxyaceton (str. 26)
Obr. 10. Celulósa (str. 27)
Obr. 11. Chitin (str. 28)
Obr. 12. Chitosan (str. 28)
Obr. 13. Struktura proteinu (str. 29)
Obr. 14. Struktura isoprenu (str. 30)
Obr. 15. Struktura přírodního kaučuku (str. 30)
Obr. 16. Struktura gutaperči (str. 30)
Obr. 17. SBR (str. 38)
Obr. 18. BN (str. 38)
Obr. 19. Nitrilový kaučuk (str. 38)
Obr. 20. Polybutadien (str. 38)
Obr. 21. Chloprenový kaučuk (str. 38)

Schéma 1. Polykondenzace (str. 18)
Schéma 2. Polykondenzace (str. 18)
Schéma 3. Polyesterifikace (str. 19)
Schéma 4. Oxidační polykondenzace (str. 22)
Schéma 5. Deacetylace (str. 28)

SEZNAM ZKRATEK:

AMK – aminokyseliny

DMDTC – dimethyldithiokarbamát

BD – butadien

BN – butyl-kaučuk

HSC – vysokopevnostní beton

NR – přírodní kaučuk

SBR – butadien-styrenový kaučuk

SBS – styren-butadien-styren

SiO_2 – oxid křemičitý

SMR – standartní malaisiská guma

PET − polyethylentereftalá

Úvod

Přírodní kaučuk patří do skupiny makromolekulárních látek přírodního původu. Spolu s ním tam patří polysacharidy, celulósa, škrob, lignin, bílkoviny a další. Tato skupina látek vyniká svými ojedinělými vlastnostmi a strukturou [1,2].

Makromolekulární látky jsou schopny vytvářet zesítěné struktury nazývající se polymery. Vznikají různými chemickými reakcemi za vzniku látek s charakteristickými vlastnostmi, které dále nacházejí uplatnění pro nejrůznější aplikace. Setkáváme se s nimi v běžném životě. Například polyurethanová matrace nebo nitrožilní katetr pro zavádění kapačky do žíly, dudlíky, prsní implantáty a další [1,2,4,5].

Kaučuk existuje ve dvou podobách a to jako přírodní nebo syntetický. Přírodní kaučuk má velké výhody a to hlavně obnovitelnost. Připravuje se z tekutiny zvané latex a technologickými procesy se zpracuje do požadovaného materiálu. Nejvíce přírodního kaučuku se spotřebuje na výrobu pneumatik, gumových rukavic, kondomů a mnoho jiných.

Jeho druhá podoba, syntetický kaučuk, vykazuje vlastnosti téměř stejné jako přírodní, ale nikdy ho nenahradí úplně. Z velké většiny se také přidává do pneumatik, střešních krytin a podobně. Často se kombinuje s jinými chemickými látkami, aby jeho vlastnosti byly lepší. Připravuje se především z neobnovitelných zdrojů, například z ropy. To patří mezi jeho nevýhody.

Tato bakalářská práce je zaměřena na historii a vývoj přírodního a syntetického kaučuku. Popisuje jejich vlastnosti, výhody, nevýhody a využití. Práce obsahuje obecnou charakteristiku makromolekulárních látek od jejich historie, až po rozdělení a využití. Dále se práce zaměřuje na kombinování přírodního a syntetického kaučuku s anorganickými prvky, jako jsou beton, oxid titaničitý, keramika a další. Popisuje oblasti, kde se kaučuky nejvíce používají.

1 Makromolekulární látky

1.1 Základní pojmy v makromolekulární chemii

Makromolekulární chemie se zabývá studiem sloučenin, které jsou tvořeny spojováním jednotlivých atomových skupin ve větší. Tyto skupiny musí mít schopnost vytvářet se sousedními skupinami nejméně dvě chemické vazby. Vlastnosti makromolekulárních sloučenin vyplývají z jejich struktury, popřípadě atomových skupin, které jsou zapojeny do řetězce. Dle základních složek můžeme tyto látky rozdělit na organické a anorganické sloučeniny. Příkladem makromolekulárních látek v biologické oblasti jsou proteiny a polynukleotidy, které jsou součástí všech živých organismů. Dále se s nimi můžeme setkat u vláknitých materiálů, jako jsou celulóza, vlna a hedvábí, přírodní polypreny (např. kaučuk a gutaperča), zásobní látky (např. škrob a glykogen). Makromolekulární látky jsou nejenom přírodního, ale také syntetického původu, příkladem jsou kaučuk a chemická vlákna, do této kapitoly zařazujeme i oblast průmyslu plastů[1,2].

Makromolekulární látky můžeme rozdělit do dvou základních skupin, nízkomolekulární a makromolekulární. Za makromolekulární sloučeniny jsou označovány ty, které mají molekulovou hmotnost nad 10 000. Ostrá hranice rozdělující tyto sloučeniny není, existuje pouze pozvolný přechod. Se stoupající molekulovou hmotností se objevují vlastnosti typické pro makromolekulární látky jako je pevnost, pružnost a koloidní chování. Horní hranice těchto látek nelze udat, může totiž dosahovat až několika miliónů. Jedná se o chemii sloučenin s vysokými molekulovými hmotnostmi. Mezi nejvýznamnější prvek se řadí uhlík. Ten má totiž nejlepší schopnost řetězení a proto má mezi syntetickými i přírodními polymery hlavní postavení a vyskytuje se ve všech strukturách [1,2].

1.2 Historický vývoj

Počátky vývoje makromolekulárních látek začaly již na konci 19. století, kdy se makromolekulární látky připravovaly z přírodních zdrojů. Důležitá etapa, kdy došlo k syntéze prvních polymerů, jako například chemická vlákna a kaučuk, začala na začátku 20. století.

Celuloid a regenerovaná celulosa byly známy již na konci 19. století. Z jejich derivátů se odvíjely nové zpracovatelské postupy a byla započata výroba nejen viskózových vláken,

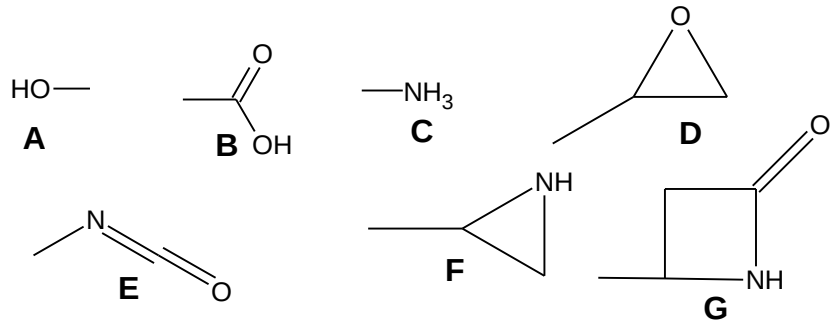
ale i celofánové folie. V roce 1910 začal profesor Leo Beakeland s výrobou fenolformaldehydových lisovacích hmot, které vznikly kondenzací fenolu s formaldehydem. Tento produkt byl zaveden do výroby pod názvem bakelit. Dále byly objeveny další lisovací hmoty, například močovinoformaldehydová a melaninformaldehydová [1,2,3].

V následujících letech došlo k řadě úspěchů, zejména v oblasti polymerace nenasycených sloučenin, jako náhrada přírodního kaučuku, organické sklo, polymethylmethakrylát, polyester, polyakrylonitril, nylon, polyurethany, epoxidy, polyesterové pryskyřice, polyethylentereftalát, polytetrafluorethylen, nízkotlaký polyethylen, polykarbonáty [1,2].

Technologie v oblasti makromolekulární chemie i nadále zaznamenávají velký pokrok. Současně je věnována velká pozornost i teoretickým postupům a rozvoji výroby polymerů.

1.3 Struktura makromolekulárních látek

Jak již bylo uvedeno v úvodu, makromolekulární látky vznikají spojováním stavebních jednotek. Tyto jednotlivé látky se označují jako monomery a musí splňovat určité podmínky - mít schopnost vytvořit minimálně dvě chemické vazby se sousedními atomy a musí v řetězci obsahovat reaktivní skupiny, aby se mohl začlenit do řetězce makromolekuly (z této vlastnosti lze posoudit charakter monomeru). Mezi tyto reaktivní skupiny patří: hydroxylová (**A**), karboxylová (**B**), aminová (**C**), oxiranová (**D**), izokyanátová (**E**), aziridinová (**F**), laktamová (**G**) viz (Obrázek 1). Molekuly výchozích monomerů obsahují funkční skupiny a podle jejich počtu monomery dělíme na jedno-, dvoj-, troj-, čtyř- i vícefunkční. Základní podmínka pro vznik makromolekuly je, aby monomery měly minimálně dvě funkční skupiny (příkladem je kyselina adipová, která má ve své struktuře dvě – COOH skupiny. Glycerol má v základním řetězci tři – OH skupiny a řadíme ho mezi trojfunkční). Příkladem dvojfunkčního monomeru může být i ethylen, kdy po otevření dvojné vazby vznikají dvě reaktivní, po navázání dalšího monomeru na vzniklé reakční centrum vzniká makromolekulární látka s lineárním řetězcem. Větvené nebo zesítěné makromolekuly vznikají z trojfunkčních a vícefunkčních monomerů [2,3].



Obr. 1 Příklady reakčních skupin

Makromolekulární látky můžeme klasifikovat nejen podle typu řetězce, který se tvoří spojováním jednotlivých monomerů, ale také podle toho, zda jsou přítomny stejné nebo různé funkční skupiny. Podle toho je můžeme rozdělit na homopolymery a kopolymery. Příkladem homopolymeru je polystyren, v jehož struktuře se několikrát opakuje molekula styrenu, nebo polyvinylchlorid. Naopak kopolymer obsahuje různé monomery a podle uspořádání v řetězci se dělí na [3,4,5]:

A- monomer
B- monomer 2

statistické – nepravidelné uspořádání monomerů (AABBABABABBABBAB)

blokové – různé skupiny monomerů jsou řazeny do bloků (AAAAABBBBB)

roubované – hlavní řetězec je tvořen jedním typem monomeru a na něj jsou „naroubovány“ monomery jiného druhu, které mohou tvořit trojrozměrnou síť [1].

1.4 Základní vlastnosti makromolekulárních látek

Vlastnost každé makromolekulární látky vychází z její struktury. Jelikož neexistuje ostrá hranice, která by rozdělovala nízkomolekulární a makromolekulární látky, jejich vlastnosti se mění s každým novým připojeným monomerem (funkční skupinou). Připojením dvou nízkomolekulárních látek vzniká dimer, spojení tří trimer, čtyř tetramer atd. Zároveň stoupá i molekulová hmotnost, která je dána součtem jednotlivých molekul v řetězci. Její hodnota vypovídá o vlastnostech polymeru, čím vyšší je, tím je molekula stabilnější a má lepší mechanické vlastnosti, odolnost a teplotu varu. Právě proto nemohou polymery existovat v plynném stavu a nachází se v tuhém nebo kapalném skupenství [1,2,3,4].

Nízkomolekulární látky se dělí na krystalické a amorfní. Amorfní se mohou vyskytovat ve stavu sklovitém, kaučukovitém a plastickém. O tom rozhoduje hlavně chemické složení jednotlivých molekul, které jsou v řetězci [1,2].

2 Základní reakce při syntéze polymerů

Syntetické polymery se dají připravit základními chemickými reakcemi, jako jsou polykondenzace, polyadice, polymerace [1].

2.1 Polykondenzace

Na polykondenzaci je nutné pohlížet jako na sled jednotlivých reakčních dějů. Jedná se o stupňovitou reakci, kterou můžeme kdykoli přerušit a následně v ní pokračovat. U tohoto typu se odštěpuje nízkomolekulární produkt (voda, alkohol, sůl, kyselina chlorovodíková a jiné). Jedná se zároveň o destrukční odbourávací reakce. Tento proces probíhá u syntézy polyamidů a polyesterů, hydrolýza, alkoholýza, acidolýza, aminolýza a esterolýza [1,2].

Růst řetězce probíhá následujícími reakcemi, například monomeru s monomerem, monomeru s rostoucím řetězcem nebo rostoucí řetězec s rostoucím řetězcem. Kondenzace může být napsáno následujícím způsobem. Schéma 1[1].

$$x\ a\text{-}A\text{-}a + x\ b\text{-}B\text{-}b \rightarrow a[\text{-}AB\text{-}]_x b + (2x - 1)\ ab \qquad \text{(Schéma 1)}$$

Pokud monomer má ve své struktuře dvě funkční skupiny, píšeme schéma následovně. Schéma 2[1].

$$x\ a\text{-}A\text{-}b \rightarrow a[\text{-}A\text{-}]_x b + (x - 1)\ ab \qquad \text{(Schéma 2)}$$

Produkt vznikající polykondenzací označujeme jako polymer. Tento název není úplně přesný, protože výsledná látka nemá stejné chemické složení jako výchozí látka. Označujeme ho polykondenzát. Hlavní podmínka je přítomnost dvou reakčních skupin ve struktuře výchozích látek. Hlavní reakce, které mohou probíhat polykondenzací [1].

- Syntéza polyamidů z aminokarboxylových kyselin
- Syntéza polyamidů z diaminů a dikarboxylových kyselin
- Syntéza polyorganosilanů
- Syntéza polyanhydridů z dikarboxylových kyselin
- Syntéza polyimidů z dianhydridu tetrakarboxylové kyseliny a diaminu [1]

Polykondenzační reakce se dělí na vratné a nevratné. Produkt vznikající vratnou reakcí má velký vliv na molekulovou hmotnost. Oproti tomu u nevratných polykondenzací nemá vznikající nízkomolekulární látka vliv na reakci ani na molekulovou hmotnost [1].

2.2 Polyesterifikace a Polyamidace

Patří mezi stupňovité reakce probíhající různými způsoby. Stejně jako u předchozích příkladů se odštěpuje nízkomolekulární produkt. Výchozími látkami při polyesterifikaci jsou dikarboxylové kyseliny (**B**), polyalkoholy (**A**) s polykarboxylovými kyselinami, diester dikarboxylové kyseliny s glykolem nebo difenolem, estery glykolů s dikarboxylovými kyselinami a diestery glykolu s diesterem dikarboxylové kyseliny za vzniku monomerních esterů (**C**) a diesterů. Reakce je znázorněna, viz Schéma 3. Podobně lze připravit i polyamidy za odštěpení nízkomolekulární látky (voda, kyselina chlorovodíková). Výchozími látkami jsou diamidy s dikarboxylovými kyselinami, diamidy s deriváty dikarboxylových kyselin [2].

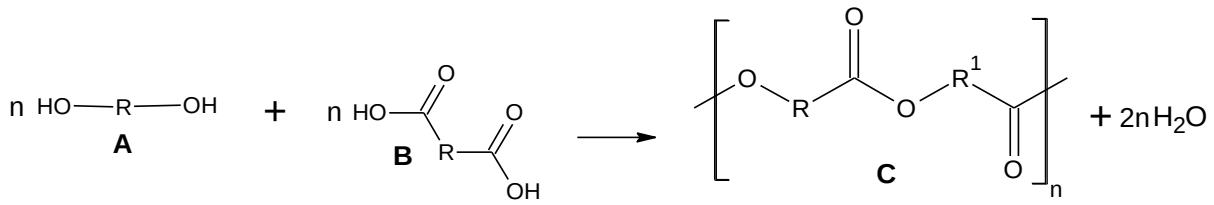


Schéma 3: Polyesterifikace

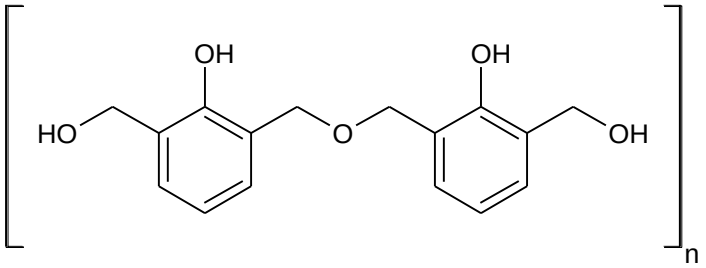
Některé reakce nemůžeme úplně zařadit do jednotlivých kategorií. V následujících kapitolách jsou uvedeny nejznámější příklady těchto látek a jejich význam [2].

2.2.1. Fenolformaldehydové a močovinoformaldehydové pryskyřice

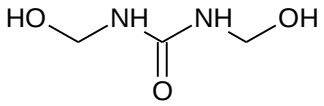
Polykondenzace probíhá ve dvou stupních - první stupeň může probíhat v kyselém nebo zásaditém prostředí za vzniku nízkomolekulární látky. Produkty se připravují do takového stavu, aby zůstaly ještě tavitelné a nerozpustné. Ve druhém stupni dochází ke kroku, navázaném vytvrzování. Při něm proběhne zesítění molekuly a nelze provádět žádné další plastické formování. Struktury těchto látek jsou znázorněny na Obrázku 2 a 3 [1,2,3,4].

Proběhne-li alkalická katalýza fenolu s formaldehydem, vznikne produkt zvaný rezol. Jedná se o produkt jedno- a vícejaderných skupin s volnými methylenovými skupinami. Při kyselé katalýze vznikne novolak, jehož typickým znakem je nepřítomnost reaktivních skupin.

Tyto látky se vyznačují výbornou tepelnou odolností především díky benzenovým jádrům a využívají se jako elektroizolační výlisky, adheziva a na úpravu povrchu nábytku [1,2,3,4].



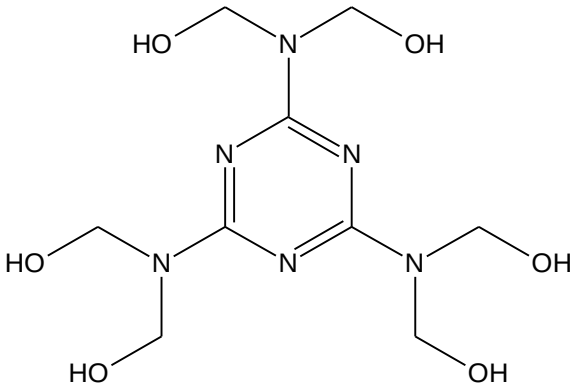
Obr. 2 Fenolformaldehydová pryskyřice



Obr. 3 Dimethylmočovina

2.2.2. Melaminoformaldehydové pryskyřice

Podobná je i reakce s melaminem, znázorněném na Obrázku 4. Velká pozornost je věnována melaminu, který je velmi reaktivní a podléhá dalším polykondenzacím, proto reakci provádíme za zvýšené teploty. Tato polykondenzace probíhá ve dvou stupních, jako v předchozím příkladu. Ve druhé fázi „vytvrzování“ se provádí pomalu za snížené teploty. Využívá se k úpravě papíru a textilních materiálů, kompozitní hmoty, lisovací hmoty a dřevotřískách [1,2,3,4].

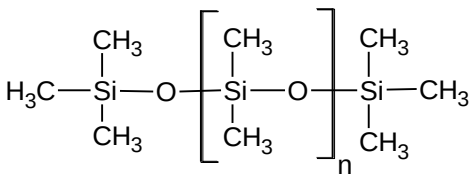


Obr. 4 Hexamethylolmelamin

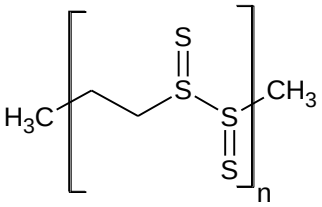
2.2.3. Silikony

Jedná se o látky organokřemičitého původu, viz Obrázek 5. Tento druh polymeru se nazývá polysiloxan, v jeho struktuře se nachází atom křemíku a kyslíku. Jednotlivé monomery, které jsou ve struktuře silikonu, alkylchlorsilany, arylchlorsilany, alkoxysilany. Ty ve vodném prostředí hyrolyzují na jedno- až čtyřfunkční látky zvané silanoly, které dále podle podmínek reakce kondenzují na polysiloxany [1,2,3,4].

Velký význam mají lineární polysiloxany, které vznikají kyselou nebo alkalickou polymerací. Mají nízkou viskozitu a vysokou tepelnou odolnost a ohebnost. Díky těmto vlastnostem našly řadu uplatnění v medicíně. Prsní silikonové implantáty, urologické cévky, kocheární implantáty, ortézy, silikonové šlachy a dýchací masky [1,2,3,4]



Obr. 5 Silikon



Obr.6 Polyalkensulfid

2.2.4. Polyalkylensulfidy

Reakce probíhá za přítomnosti emulgačního činidla (MgO) zabraňujícího, aby se polyalkylensulfid (Obrázek 6) neshlukoval ve vodě. Jedná se o polykondenzační reakci polyhalogenuhlovodíků s alkalickými polysulfidy za vzniku produktů thioplastů. Po provedení vulkanizace dostaneme produkty, které jsou odolné vůči olejům, kyslíku a světlu [1,2,3,4].

2.2.5. Oxidační polykondenzace a rekombinace

Jedná se o zvláštní typ polykondenzace, u které je důležitá přítomnost pohyblivého vodíku, který je zdrojem volných radikálů a ty ho odštěpí. Reakce je katalyzována pyridinovým komplexem mědi, který poskytuje produkty zvané polyfenylenoxidy, kde následně mezi sebou reagují na dimery. Průběh reakce je znázorněn na Schématu 4. Získaná látka má díky benzenovým jádrům velmi dobrou odolnost vůči vysoké teplotě, světelnou stabilitu, dobré mechanické vlastnosti, odolnost vůči kyselinám a zásadám [1,2,3,4].

Polykondenzací se dají připravit i další produkty, jako například polysulfony, polyimidy, polyamidimidy, polybenzenimidazoly a pyrrony [1,2,3,4].

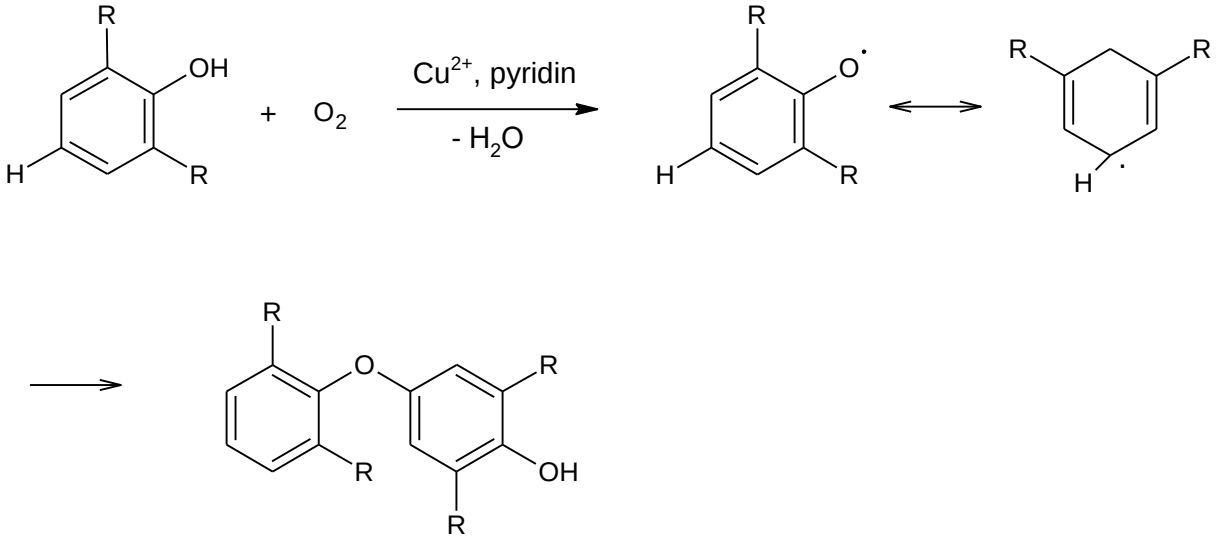


Schéma 4: Oxidační polykondenzace

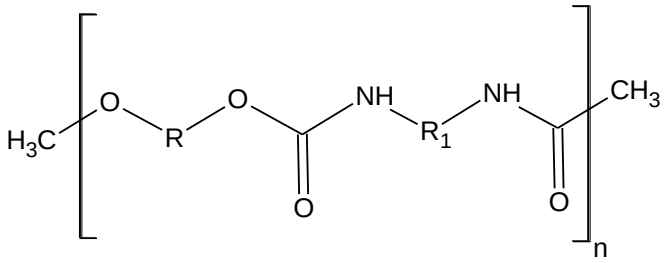
2.3. Polyadice

Je zvláštním typem polykondenzace, při které se neodštěpuje nízkomolekulární látka. Důležitou podmínkou pro vznik polymeru je přesun vodíku při každém kroku reakce. Produkty mají stejné složení jako výchozí látky. Tento proces probíhá u dvou významných skupin - isokyanátové a epoxidové [1,2,3,4].

2.3.2. Polyurethany

Jejich syntéza je založena na reakci isokyanátové skupiny s alkoholy, amidy, vodou, karboxylovými kyselinami a merkaptany. Páry isokyanátu jsou velmi vysoce toxické, z toho důvodu se připravují náhrady, které mají nízkou těkavost. Reaktivita isokyanátové skupiny závisí na pořadí v řetězci. Pokud se nachází na primárním alifatickém uhlíku, je nejvyšší, a pokud na terciálním, je nejnižší. Z aromatických uhlovodíků jsou technicky velmi dobře dostupné diisokyanáty. Reakci můžeme podpořit bazickými katalyzátory, naopak kyselé sloučeniny polyadici brzdí [1,2,3,4].

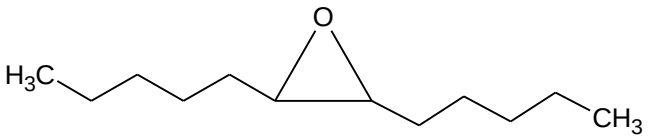
Z diolů a diisokyanátů jsou připravovány lineární polyurethany, jejichž struktura je na Obrázku 7. Jsou velmi významné pro výrobu vláken. Díky alifatickému řetězci mají nižší tepelnou stabilitu, příkladem výrobku je molitan. V medicíně mají větší uplatnění aromatické polyurethany - jsou tepelně stabilnější a odolnější vůči kyselinám a zásadám. Příkladem takového zdravotnického materiálu jsou: pružný nitrožilní katetr, náplast odolná vůči vodě, polyurethanová vlákna, zdravotní polštáře a matrace [1,2,3,4].



Obr 7. Polyurethan

2.3.3. Epoxidové pryskyřice

Připravují se reakcí nejméně dvou (oxiramových) epoxidových skupin. Technicky významné jsou epoxidové pryskyřice (Obrázek 8) připravené z dianu epichlorhydridu v bazickém prostředí a vznikají látky s vysokou tepelnou chemickou odolností. Našly velké uplatnění v oblasti lepidel, tmelů a nátěrových hmot [1,2,3,4].



Obr 8. Epoxidová pryskyřice

2.4. Polymerace

Patří mezi základní reakce, při kterých vznikají makromolekulární látky o velkém počtu molekul a monomery mají stejné chemické složení jako produkty. U tohoto typu nevznikají nízkomolekulární látky jako v přechozích příkladech a řetězec roste extrémní rychlostí. Hlavní podmínka pro vznik polymeru je, aby monomer měl ve své struktuře násobnou vazbu nebo cyklický kruh [1,2,3,4].

Polymeraci rozdělujeme podle toho, jaké aktivní částice se na reakci podílejí: radikálové, koordinační a iontové [1,2,3,4].

2.4.2. Radikálová polymerace

Tento druh polymerační reakce se skládá ze tří kroků: iniciace, propagace, terminace.

V prvním kroku probíhá iniciace a vznik radikálů, které připravíme dodáním energie - například tepelným rozkladem, elektrochemickou reakcí, UV zářením. Nebo můžeme použít takzvanou aktivující látku, kterou nazýváme iniciátor. Tento důležitý krok navazuje na propagaci (růst řetězce). Na začátku dojde ke střetu radikálu s monomerem.

Vzniká molekula a radikál a tento děj se několikrát opakuje, až dojde k poslednímu kroku

a tím je terminace (ukončení růstu). Ten může proběhnout několika způsoby například reakcí dvou radikálů. Rekombinací, kde mezi stejnými molekulami radikálů, vzniká kovalentní vazba. Posledním typem je disproporcionace z dvou radikálů, vzniká nasycená a nenasycená molekula. Po tomto kroku není polymer schopen nadále růst.

2.4.3. Koordinační polymerace

Vycházejí z reakce monomeru s komplexní sloučeninou, která má elektronově deficitní charakter. To znamená, že v molekule se nacházející místa s volnými orbitaly tvořící reaktivní centrum. Monomer se včleňuje mezi katalyzátor a rostoucí konec vznikající makromolekuly. Této polymeraci také říkáme - polyinzerce. Centrální atom je složen z přechodného atomu kovu a to především z Ti, Hf, V, Co, Ni, Cr a dalších. Vznikající látka má nepravidelné uspořádání.

Mezi nejpoužívanější katalyzátory patří Zieglerovy-Nattovy, které vznikají reakcí chloridu titaničitého, chloridu titanitého, chloridu vanadičitého a dalšími s alkylaluminiem. Děj musí být neustále pod kontrolou, dochází k uvolňování velkého množství tepla a volíme správné podmínky pro provedení reakce. Tyto katalyzátory našly velké uplatnění v průmyslu a to při výrobě polydienů, z kterých se připravují nové typy kaučuků. Další využití mají při syntéze polyolefinů, hlavně polythylenu, polypropylenu a jejich kopolymerů.

2.4.4. Iontová polymerace

Je příkladem reakce, při níž dochází ke štěpení dvojné vazby, vzniklý radikál má iontový charakter a jeho aktivní centrum leží na konci řetězce. Podle náboje se rozděluje na aniontové (záporné) a kationtové (kladné) centrum. Oproti radikálové polymeraci není potřeba tak velká aktivační energie k vytvoření radikálů. Samotná reakce má podobný průběh jako radikálová polymerace. K ukončení řetězce dojde při střetu aniontu s protiiontem nebo odtržení atomu vodíku. Jako katalyzátory u aniontové polymerace se používají silné zásady nebo alkoholáty. Naopak u kationtové polymerace to můžou být silné kyseliny, jako například chlorid hlinitý, chlorid titaničitý, fluorid boritý nebo kyselina sírová.

V průmyslu má kationtová polymerace pestré využití jako produkce olejů a mazadel. Pomocí aniontové polymerace se připravují silikonové kaučuky, polyformaldehydy, termoplastické kaučuky, vteřinová lepidla.

3. Makromolekulární látky přírodního původu

Za takové látky jsou považovány ty, které jsou přítomny v živých organismech (chitin-schránka korýšů, lignin – součást buněčných stěn) nebo je obsažena v přírodních produktech (celulosa – vlna, škrob − brambory a další). Největší nedostatek těchto látek byl za druhé světové války, kde došlo k náhradě přírodních polymerů za syntetické, jako nylon, akryl, polyethylen nebo styren-butadienový kaučuk. Jejich rostoucí vývoj způsobuje vyčerpání neobnovitelných zdrojů (ropa), znečištění životního prostředí plasty, nebezpečným a toxickým odpadem z různých odvětví průmyslu [5].

Těžké kovy se v přírodě nerozkládají na biologické polutanty, ale kumulují se v ní. Pomocí přírodních polymerů můžeme nejenom nahradit některé materiály, ale také se dají využít k odstranění toxických látek a to hlavně z důvodu jejich výjimečných vlastností jako jsou biokompatibilita, biodegradace a adsorbční schopnosti. Mezi takové látky se řadí polysacharidy [5-6].

3.2. Polysacharidy

Řadí se mezi cukry, které jsou složeny ze sta a více jednotek monosacharidů navzájem spojenými glykosidickými vazbami. Nejsou sladké chuti a jsou nerozpustné ve vodě, spíše mají tendenci v ní bobtnat, zároveň tvoří rezervu energie. Ostatní cukry, monosacharidy a oligosacharidy, jsou sladké chuti a rozpustné ve vodě. Monosacharidy řadíme mezi nejjednodušší a podle funkční skupiny je dělíme na aldosy a ketosy. Aldosy mají ve své struktuře aldehydickou skupinu a ketosy keto skupinu (Obrázek 9) [6].

Obr. 9 D-glyceraldehyd a dyhydroxyaceon

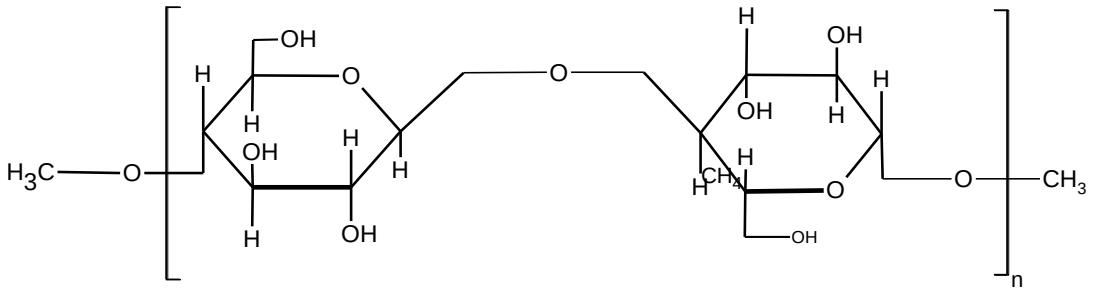
Mezi nejznámější a v přírodě nejrozšířenější polysacharidy patří celulosa, škrob a chitin.

3.2.2. Celulosa

Je v přírodě rozšířeným sacharidem, vyskytuje se zejména v rostlinách a to hlavně v bavlníku, dřevěných pilinách a také se získává ze zemědělského odpadu (kukuřičné klasy). Roční výroba celulosy je 1,5 * 10^{12} t. Tento údaj je z roku 2011 [6-7].

V historii se celulosa používala nejen na udržení ohně, ale také se z ní vyráběly textilie a papyrus. Nejstarší rostlina, ze které se připravovala vlákna textilií, je konopí. Struktura celulosy byla známá již dříve, ale první kdo se jí začal zabývat strukturou a přípravou byl francouzský agrochemik Anselme Payen. Dnes je známo více postupů přípravy. Velké využití má i chemicky upravená celulosa a to například fosfátová. K její úpravě se používají fosforylační činidla (fosforečnany alkalických kovů), před její úpravou musí být zbavena všech nečistot a reakce je katalyzována dimethylformamidem. Hlavní využitelnost má pro adsorbci dvoj- a trojmocných kovů [7].

Ve své struktuře je spojena z několika molekul glukosy spojených glykosidickými vazbami (Obrázek 10). Celulosa má řadu využití, například se z jejího nitrátu vyrábí střelný prach, laky, nátěrové hmoty, vlákna do cigaretových filtrů, lepidla na tapety, optické filmy, materiály do biomedicinálního zařízení, chromatografie [7].



Obr. 10 Celulosa

3.2.3. Škrob

Skládá se ze dvou základních látek, amylosy, která je rozpustná ve vodě a amylopektinu. Amylopektin tvoří rozvětvenou strukturu, proto je ve vodě zcela nerozpustný.

Jedná se o zásobní polysacharid hromadící se v některých rostlinách (brambory, pšenice, kukuřice, rýže) a vytváří rezervoár energie jak pro rostliny, tak i pro organismy. Jedná se biologicky rozložitelný materiál v různých prostředích. Velké využití má v potravinářském průmyslu, ale také v nepotravinářském, výroba kartonů, papíru, textilních vláken a lepidel, termoplastický škrob [8].

3.2.4. Chitin a chitosan

Chitin $(C_8H_{13}O_5)_n$ je základní složka tvořící kostru bezobratlých živočichů (korýšů). Dále se nachází v kůži hmyzu a v buňkách hub. Obsahuje vysoký obsah dusíku a jeho reaktivita a zpracovatelnost je omezená. Po celulose tvoří druhý nejvýznamnější polymer. Ve své struktuře má obsaženy N-acetyl-D-glukosaminové funkční jednotky. Chitin (Obrázek 12) se pomocí deacetylace (Schéma 4) převede na chitosan (Obrázek 13). Ten se využívá jako ochrana dřeva proti choroboplodným zárodkům a dřevokazným houbám, může se kombinovat i se zinečnatou a měďnatou solí. Chitin se po fosforylaci používá k adsorbci kovových iontů, palivových článcích a tkáňovém inženýrství [9].

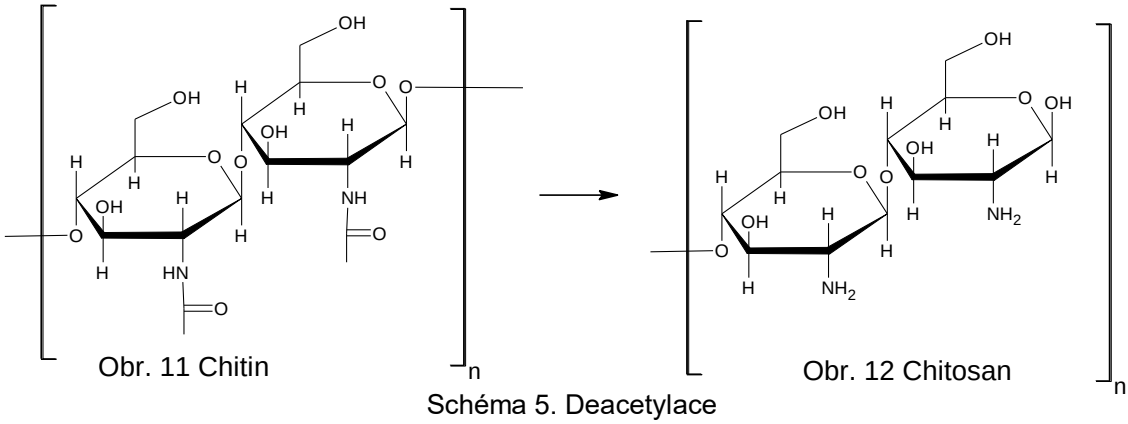


Schéma 5. Deacetylace

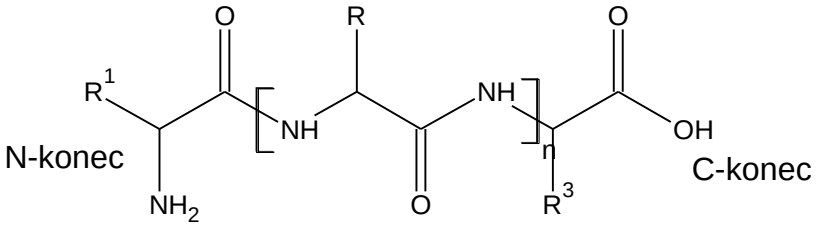
3.3. Lignin

Patří mezi nejhojnější biopolymery a zároveň je to produkt aromatických alkoholů. Izoluje se například ze dřeva jako vedlejší produkt v papírenském průmyslu. Tento získaný lignin není nejkvalitnější, proto se využívá k výrobě energie a chemické recyklace. Také je nedílnou součástí buněčných stěn u rostlin a některých řas. Nemá žádnou chuť a ve vodě je nerozpustný, ale ve slabých alkalických roztocích je zcela rozpustný. Lignin je složka dřeva,

která podporuje jeho tvrdost a poddajnost. Lignin se používá k přípravě polyesterů, polyurethanů, fenolových a epoxidových pryskyřic. Další využití má v povlakovém průmyslu, kde je třeba kvalitního ligninu, právě jeho odolnost závisí na kvalitě. Vývoj a vývin zaostává, protože nejsou dostatečné zásoby kvalitních ligninů. Je to také světlo absorbující antioxidant vhodný pro pesticidy s postupným uvolňováním a hnojiva s pomalým uvolňováním obsahující dusík [10,11].

3.4. Bílkoviny

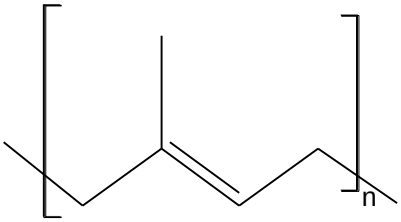
Neboli proteiny jsou makromolekulární látky, které jsou složeny z AMK. Patří mezi nejdůležitější látky na zemi a podílejí se na biologických procesech, podporují růst, hojení ran a také jsou zodpovědné za kvalitu potravin. Nacházejí se v mléce, mase a rostlinách. Ve struktuře jsou uspořádány do polypeptidového řetězce a spojeny peptidickými vazbami. Vytvořený polypeptidový řetězec se pojmenovává od N-konce k C-konci, viz (Obrázek 13). Pořadí AMK v řetězci je dáno genetickým kódem. Existuje 20 AMK, které si tělo neumí samo vytvořit a musí je přijímat v potravě, takovým říkáme esenciální [12,13].



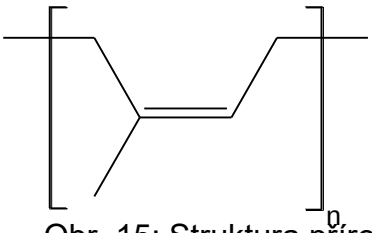
Obr. 13: Strukura proteinu

4. Kaučuk

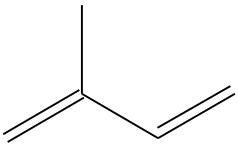
Patří do skupiny polyprenů spolu s gutaperčou (Obrázek 16) a balatou. Jedná se o skupinu látek, které mají ve své struktuře isopren (Obrázek 14). Gutaperča − jméno odvozené od malajsijského stromu *Getah-percha* rostoucího na Sumatře, Jávě a Jihovýchodní Indii. Ze stromu se získává tak, že se nařízne kůra stromu a bílá látka pomalu vyteče do nádoby, necháme zvolna zaschnout a výsledek je čistá gutaperča. Její molekulová hmotnost je 100 000 g/mol, je méně pružná, ale ne křehká. Oproti kaučuku (Obrázek 15) je to trans-izomer. Kaučuk se získává ze stromu *Hevea brasiliensis*, který roste volně v Asii, Malajsii, Indonésii a v povodí řeky Amazonky. Vyskytuje se v buňkách kůry stromu v podobě bílé mlékovité kapaliny nazývané latex. Jeho pH se pohybuje v hodnotách 7,0 až 7,2 [2,14].



Obr. 16: Struktura gutaperči



Obr. 15: Struktura přírodního kaučuku



Obr. 14: Struktura isoprenu

4.2. Historie

První zmínka o kaučuku je datována brzy po objevení Ameriky, před více než 500 lety a je zapsána v díle španělského historika Herrera-Tordisillase. V letech 1493-1496 při druhé Kolumbově cestě do Jižní Ameriky pozorovali námořníci hry amerických domorodců s pružnou koulí, kterou bychom dnes nazvali míčem. Indiáni ji zhotovovali z vyschlé tekutiny vytékající z poraněných stromů, volně rostoucí v subtropických oblastech a nazývali *Hheve* (odtud je latinský název Hevea) nebo *Cau-Uchu* (odtud je český název kaučuk) a obojí má význam *plačící dřevo*. Kaučuk byl dále využíván k výrobě nepromokavého plátna a obuvi, ale jeho vlastnosti nebyly uspokojivé, hlavně při změně počasí. V letních dnech se zboží stávalo

lepivým a v zimních dnech zase tvrdlo a křehlo. Tato obuv se poprvé v Evropě objevila v roce 1820 v Bostonu, kam ho přivezli Indiáni z Para (oblast Amazonky) a právě tento obchod položil základy gumárenského průmyslu [15].

V roce 1833 začala výroba kaučukového zboží, nebyla ale úspěšná. Až o 5 let později se Charles Goodyear spojil s Nathanielem Haywardem a zavedli lepší způsob modifikace tak, že fólii vystavily účinkům oxidu siřičitého nebo síry a nechali si tento způsob v roce 1839 patentovat. Jedinou nevýhodou byl zápach způsobený sírou. V roce 1844 přichází Goodyear s novým způsobem modifikace [15].

Ve Velké Británii začal gumárenskou éru Thomas Hancock, který vycházel z Goodyearových výrobků. Dokázal, že zahřívání kaučuku v roztavené síře lze dosáhnout lepších vlastností, a jako první připravil tvrdou pryž (ebonit). Za tento výrobek mu byl v roce 1843 udělen patent. Právě tyto postupy se staly základem pro objev vulkanizace, který zavedl William Brockendon [15].

Velký převrat přišel v roce 1845, kdy Robert Thomson vynalezl první pneumatiku. Jednalo se spíš o hadici z pogumovaného textilu opatřenou gumovým pouzdrem a navlečenou na dřevěném kole. Jeho vynález nalezl uplatnění až po roce 1888. Rychlý rozvoj gumárenského průmyslu se datuje od rozvoje automobilového průmyslu, přelom 19. a 20. století, kdy došlo k velké spotřebě kaučuku a také zároveň k poptávce po kaučuku syntetickém [15].

4.3. Získávání

Zdrojem přírodního kaučuku je strom *Hevea Brasiliensis* rostoucí v Malajsii, Indonésii a Asii. Stromy potřebují růst 7-8 let, než se z nich dá získat kaučuk, a z tohoto hlediska je jeho produkce omezena. Zvýšit produkci pomůže například hnojení nebo použití takzvaných „Dešťových stráží“, které fungují na principu sběru vody. Okolo stromu jsou umístěny pohárky, do kterých je zachytávána dešťová voda. Kaučuk se ze stromu získá tak, že je naříznuta jeho kůra, je ponechán volně vytékat do nádoby, poté se oddělí guma od latexové tekutiny. Tento proces se nazývá koagulace - přidávání kyseliny mravenčí nebo soli kyselin do latexu. Gumové částice se shluknou do těstovité konzistence, které se snadno oddělí. Dále

následuje proces sušení, kde je tento materiál namlet na listy. Pro zbavení nečistot a bakterií se listy nechají prokouřit kouřem ze dřeva a tento materiál je dále dopraven do zpracovatelských podniků [16,17,18].

Většina zemí využívá kaučuk pro vnitřní účely, sami si z něj vyrábí výrobky a ty potom exportují do zahraničí. Největším světovým producentem v roce 1980 byla Malajsie, ale kvůli zvyšující se poptávce po palmovém oleji omezila jeho pěstování. Do popředí se dnes dostává Vietnam, který zvýšil výrobu gumy. Zhruba 70 % přírodního kaučuku jde na výrobu pneumatik a zbylých 30 % se dostane do ostatních sektorů (armádní, zdravotnický, průmyslový a další). Asie vyrábí 85 % celosvětové zásoby přírodního kaučuku a jeho cena od roku 2006 stále stoupá. Využívá se pro výrobu zejména pneumatik, adhezních látek – pro výrobu ocelových opásaných radiálních pneumatik, gumových rukavic a v leteckém průmyslu [16,17,18].

Dnes se hovoří o dalších možnostech jak získat přírodní kaučuk. Díky technologii a novému patentovému postupu se kaučuk může získávat z keře *Guayule*, rostoucím na americkém jihozápadě. O tomto keři je známo, že jeho latexová míza obsahuje méně proteinů a nevyvolává alergickou reakci, jako kaučuk ze stromu *Hevea Brasiliensis.* Dalším možným zdrojem je pampeliška rostoucí v Rusku, její název je *Taraxacum Kok-saghyz.* Tato rostlina může být sklízena celoročně a její pěstování není náročné [16,17,18].

4.4. Zpracování a výroba

Samotné zpracování přírodního kaučuku se provádí z latexu, který nejprve projde procesem koagulace – tedy srážení kaučuku kyselinou octovou. Tento krok musí být pod neustálou kontrolou. Před samotným srážením musí být do srážecí nádrže vloženy vertikálně hliníkové příčky, aby produkt dostal tvar listu. Tyto ještě mokré listy projdou válci, které jsou zkrápěny vodou a každý má různou rychlost. Po vyjmutí listů se nechají usušit v udírně nebo sušícím tunelu, vyhřátým na teplotu 43 − 60°C. Tento proces trvá zhruba 4 – 5 dní. Sušené listy se lisují do balíku a potáhnou se práškem pro přepravu. Takto získaný materiál je velmi lehký a používá se v textilním průmyslu [19].

Gumové latexy jsou složeny z neprůhledných částic rozptýlené v kapalné fázi. Tak jak bylo uvedeno v předchozích kapitolách, jsou získávány ze stromů a rostlin, které prochází chemickými procesy při jeho úpravě. Oproti syntetickým kaučukům mají výhodu, že se

vyrábí z obnovitelných zdrojů. Syntetické kaučuky se vyrábí v laboratoři z polymerů procesem emulzní polymerace. Jedná se o konverzi monomerů na polymer latexových částic, provádí se v reaktorech a disperzní médium je voda. Jelikož syntetický kaučuk se vyrábí z ropy, jeho cena je s ní srovnatelná. Údaj z roku 2011 uvádí produkci v tunách: přírodní kaučuk 10 974 a syntetický 15 115 [20].

Výrobní metody přírodního kaučuku se za léta nezměnily a většina jich zůstala stejná. Všechno začíná sběrem kaučuku za chladného počasí a hlavně ráno. Strom se nařízne speciálním nožem navrženým Ridleyem, podél mléčnic nacházejících se pod kůrou stromu. Ten je opatřený speciální sběrnou nádobou, do níž latex vytéká. Takto nasbíraný latex prochází procesem koagulace s organickou kyselinou (mravenčí) za vzniku koherentního gelu, který se vylije do speciální formy a získá deskovitý tvar. Potom se nechají prolisovat přes skupinu válců, aby se zbavily kapaliny a znečišťujících látek. Ještě neusušené desky se nadále promývají, takto se zbaví biologických zbytků ze stromu. Promytý kaučuk se suší na slunci nebo pomocí kouře z udírny [20].

Připravené kaučuky se dále rozdělují podle čistoty. Hlavními parametry jsou: těkavé látky, popílek, obsah dusíku, mědi a manganu. A také každý má svoje vlastní číslování. Nejčistší značíme SMR 5 (Malajsian rubber standart) k nejméně čistému SMR 50 [20].

4.4.2. Koncentrační metody pro úpravu přírodního kaučuku

Tato metoda se používá pro úpravu přírodního kaučuku, aby se zvýšil obsah pevných látek. Právě tyto látky jsou odpovědné za kvalitu. Asi 30 % pevných částic nejsou vhodné pro průmyslové aplikace a takové latexy jsou neekonomické a oproti těm, které projdou tímto procesem, mají větší využití [21].

Koncentrační proces se provádí v centrifuze za použití amoniaku a nechává se zrát 2-3 týdny. Doba je velmi důležitá, protože v tento okamžik dochází k ukončení biochemické reakce, která zajišťuje kaučuku mechanickou stabilitu. Amoniak působí na fosfolipidy a proteiny obsažené v latexové struktuře, proto tato metoda vyžaduje čas. Během reakce dojde ke vzniku fosfátových iontů. A jelikož mají větší hustotu, sedimentují na dně nádoby a to ve formě kalu. Ten s sebou vezme i zbytky nečistot obsažené v latexu jako například písek a kovy (měď). Těch se zbavuje přidáním hydrogenfosforečnanu amonného. Zvláštní pozornost se musí věnovat i hodnotě pH, která zajišťuje latexové struktuře stabilitu a to při skladování a

zpracování. Koncentrační metoda je díky své náročnosti pomalá, ale pracuje s minimální spotřebou energie [21].

4.4.3. Obecná výroba pryžových materiálů

Gumárenský průmysl se rozděluje do 4 kategorií podle toho jaký výrobek zpracovávají:

1. Pneumatiky pro vozidla
2. Průmyslové a inženýrské výrobky z pryže
3. Latexové výrobky (gumové rukavice, kondomy)
4. Ostatní pryžové výrobky (podrážky, gumičky)

Procesy v jednotlivých kategoriích jsou podobné a hlavní rozdíl se týká vstupujících surovin, druhů chemických přísad použitých na úpravu a typ vytvrzování. Níže jsou uvedeny jednotlivé procesy s jejich charakterizací [22,23]:

1. MÍCHÁNÍ

Zahrnuje výrobu kaučukové směsi z polymerů, která může být připravena z přírodního nebo syntetického kaučuku. Jako plnivo se používají saze (do gumové směsi), další přísady jsou oleje a různé chemické látky, např. vulkanizační činidla, aktivátory, urychlovače, plniva, změkčovadla a ostatní [22]:

Všechny složky jako polymery, chemické látky jsou ručně vloženy do mixéru „Banbury mixer“, a proto se tento proces nazývá míchání. Oleje a saze se vstřikují do směšovací komory přímo ze zásobníku. Takto připravená směs kaučuku se ochladí a následuje další proces - mletí [22].

2. MLETÍ

Ochlazený kaučuk je vypuštěn do tzv. mlýna, zařízení tvořené z dlouhého plechu nebo pásu, a zde se kaučuk namele a zahřeje na vyšší teplotu. Stává se z něj lepivý materiál, ten se na dopravním páse ochlazuje vodou, vzduchem na laboratorní teplotu. Po chlazení desky pokračují do dalšího mlýna, kde se kaučuk ohřeje a je připraven k další úpravě [22].

3. VYTAHOVÁNÍ

Touto úpravou se guma převede do různých tvarů pomocí rotujících šneků. Kaučuk se vytahuje za tepla a po dosažení určitého tvaru pokračuje teplý produkt do vodní lázně nebo na stříkací dopravník, kde se ochladí [22].

4. KALANDROVÁNÍ

Je úprava horkého kaučuku do vláken. Z mlýna jsou vytaženy horké pásy a ty se potom vytahují do výztužných vláken [22].

5. BUDOVÁNÍ

Připravené pryžové díly jsou spojeny drátem, polyesterem nebo aramidem. Místo těchto materiálů mohou být spojeny i speciálním lepidlem, které má dobré vlastnosti [22].

6. VULKANIZACE

Jedná se o proces vytvrzení nebo síťování. Provádí se ve vytápěných lisovacích formách, autoklávech, horkovzdušných troubách. Samotný výrobek se udržuje při vyšší teplotě do formy pro umožnění vulkanizace. Během vytvrzování kaučukového řetězce dochází k zesítění pryžové matrice za vzniku konečného produktu, který má vysoké reversibilní chování [22].

7. POVRCHOVÁ ÚPRAVA

Je posledním dokončovacím procesem při úpravě kaučukových materiálů. To zahrnuje: vyvažování, broušení, tisk, mytí, utírání a bělení [22].

5. Chemické reakce při zpracování přírodního kaučuku

Gumárenské závody jsou nedílnou součástí chemických průmyslů. Pryž prochází jak mechanickými operacemi, tak i chemickými změnami, a proto se její úprava v podstatě liší od ostatních technologií. Velký význam hraje vulkanizace, plastikace [15,23].

5.2. Vulkanizace

Je proces, při němž reaguje kaučuk s vulkanizačními činidly (síra, dialkylperoxid a jiné). Vulkanizační proces byl v roce 1839 objeven Charlesem Gooyerem, který metodou pokus omyl přišel na to, že smícháním malého množství síry kaučuk vulkanizuje neboli síťuje. Takto vznikají příčné vazby. Hlavními podmínkami jsou zvýšená teplota a tlak. Tlak plní úlohu, aby nedocházelo ke vzniku nežádoucích pórů ve výrobku. Pokud bude vulkanizace probíhat v autoklávech, je tlak volen podle parametrů kotle [15,23,24].

5.2.2. Podstata vulkanizace

Vulkanizace patří mezi náročné operace a to jak mechanicky, tak i energeticky. Vznikající produkt je pryž a ta má své charakteristické vlastnosti. Právě díky své síťové struktuře, kterou dostane pryž při vulkanizaci, může být vysoce vratně deformována, ale nebude poškozena. Tuto vynikající vlastnost má právě díky příčným vazbám, které vznikají spojením vulkanizačního činidla s makromolekulami kaučuku [15,23.24].

Hlavními parametry vlastnosti pryže je koncentrace příčných vazeb v řetězci, také zaleží i na jejich povaze. Vulkanizační proces je založen i na vedlejších produktech. V příčných vazbách je zabudována jen část vulkanizačního činidla a ty ovlivňují vlastnosti a odolnost vůči vlivům (ozon, kyslík, teplo, atd.) [15,23,24].

5.2.3. Plastikace

V tomto procesu dochází ke snížení střední molekulové hmotnosti a tím i lepší vmíchání surovin. Plastikace je proces lámání, který se provádí ve válci po dobu 5 až 30 min. Plastikace přírodního kaučuku je závislá na teplotě, a proto je prováděn při 90 °C nebo 100 °C. Je prováděna v přítomnosti látek, které jsou schopny stabilizovat vznikající polymerní radikály, to je například kyslík [15,24,25].

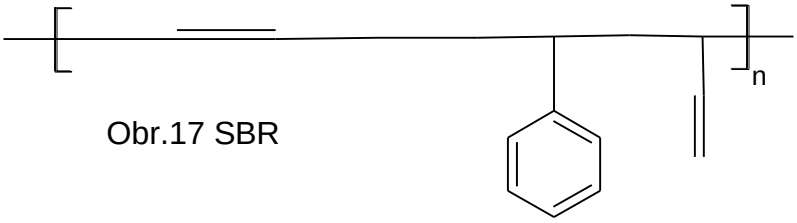
6. Syntetický kaučuk

Byl poprvé objeven v roce 1940 jako náhrada za přírodní kaučuk v USA. Tento druh pryže je široce uplatňován v oboru pneumatik a nejen, že syntetický kaučuk nahradí přírodní, ale dokonce u něj můžeme dosáhnut lepších vlastností. Pomocí syntetických kaučuků se může dosáhnout specifických podmínek určených pro určité sloučeniny. Termín pryž je používaný, jak pro syntetický, tak i pro přírodní kaučuk. Nebo materiál, jehož mechanické vlastnosti jsou podobné jako kaučuk. Modernější a používanější název je elastomer a to v souvislosti se syntetickými materiály, které vykazují charakter gumy [26,27].

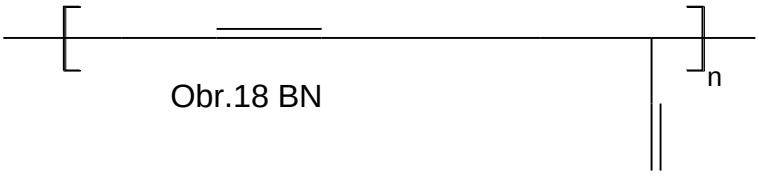
Mezi nejznámější syntetické kaučuky patří [26,27,28]:

1. Butadien–styrenový kaučuk (SBR): ve velkém měřítku byl vyroben v USA v průběhu 2. Světové války. Pryž je tvořena z nenasycených monomerů styrenu a butadienu (Obrázek 17). Hlavní využití má pro automobilový průmysl, také jako izolační materiál proti hluku a vibracím. Dnes se vyrábí přes 500 druhů tohoto syntetického kaučuku.
2. Butylkaučuk BN (Obrázek 18): je na bázi polyisobutylen, má nízkou propustnost plynů a díky této vlastnosti má využití pro vnitřní trubky.
3. Polychloropren (neopren): má výbornou odolnost vůči degeneraci ve srovnání s přírodním kaučukem, také nízkou hořlavost a olejovou absorpci. Tento kaučuk se hlavně uplatňuje ve strojírenství. Svoji chemickou strukturou je stejný jako chloroprenový kaučuk.
4. Nitrilový kaučuk: jedná se kopolymer butadienu a akrylonitrilu. Jeho nevýhodou je nízká odolnost vůči teplotám, avšak používá se jako materiál pro střešní krytiny, jelikož dobře odolá povětrnostním podmínkám. Další použití nachází jako materiál pro žáruvzdorné hadice, těsnění a další (Obrázek 19).
5. Polybutadien (Obrázek 20): vykazuje dobrou odolnost vůči chemické degradaci. Jeho hlavní výhoda je nízká ztráta hypertenze (podíl mezi požadovanou a skutečnou teplotou).
6. Chloroprenový kaučuk (Obrázek 21): používá se hlavně k pokrytí nádrže (např. vodní). Tento typ velmi dobře odolává korozi.

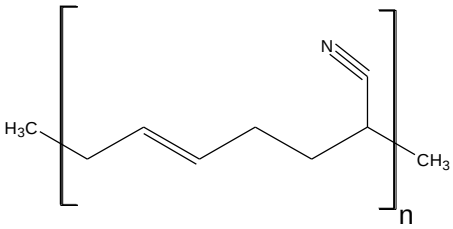
7. Latex (pěnová guma): má velké využití ve výrobě polštářů a pěnových vycpávek.



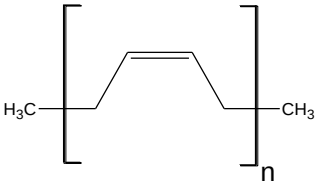
Obr.17 SBR



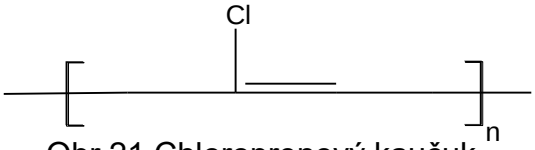
Obr.18 BN



Obr.19 Nitrilový kaučuk



Obr. 20 Polybutadien



Obr.21 Chloroprenový kaučuk

6.1. Syntetický gumárenský průmysl

Existuje několik typů syntetických kaučuků, jejich roční produkce přesáhla 20 milionů tun, což představuje 80 % všech pryžových výrobků. Jak již bylo uvedeno v přechozích kapitolách, počátek výzkumu syntetického kaučuku byl započat za 2. světové války, kdy byl jeho nedostatek. Ve 20 století se rozvoj velmi rozmohl a byly vyrobeny různé druhy syntetických kaučuků, některé příklady již byly uvedeny, viz kapitola 6 [28].

Tento průmysl můžeme rozdělit do dvou kategorií: pneumatiky a vnitřní průmysl, průmysl syntetického kaučuku [28].

Suroviny, z nichž je vyroben SBR jsou odvozeny z ropy a gumárenské suroviny. Státy, v nichž se orientuje největší produkce syntetického kaučuku, jsou Texas a Louisiana [28].

6.2. Výroba syntetického kaučuku

Gumové výrobky, mnoho jiných produktů, se vyrábí z látky zvané „kaučukové drti“. Existují dvě hlavní metody pro výrobu této drtě. První je výroba drtě z roztoku a druhá metoda je produkce emulze drtě. Druhá metoda zahrnuje výrobu emulze surovin, což má za následek blokovou polymeraci kapiček monomeru suspendovaných ve vodě. Tento proces vyžaduje dostatečný emulgátor k udržení stabilní emulze, tím může být roztok mýdla. [28].

6.2.1. Emulzní výroba

Jedná se o běžný způsob výroby syntetického kaučuku. Suroviny ve formě monomeru jsou vyráběny v ropném průmyslu, jsou složeny ze styrenu a butadienu, který tvoří základ pro SBR. Zařízení, v němž se kaučukové drtě vyrábí, pracuje nepřetržitě a nádrž udržuje stálý přístup.

Mezi ostatní materiály, které se skladují a dodávají do nádrží, je mýdlo nebo čisticí prostředek, aktivátory, katalyzátory, modifikátory, oleje a saze. Butadien, jakož i některé další polymery, se dodává jako inhibitor polymerace. Ty slouží k tomu, aby se zabránilo předčasné polymeraci během zavádění surovin i jejich skladování [28].

Výrobní proces začíná odstraněním těchto inhibitorů. Monomer je ponechán, aby prošel přes alkalické zařízení, kde jsou monomery vyprány a zpolymerizovány roztokem mýdla, deionizované vody, katalyzátoru, aktivátoru před prvním stupněm do reaktoru. Účelem

mýdlového roztoku je udržet celou směs ve stabilním stavu v polymeračním procesu. Jako katalyzátory jsou nejčastěji využívány hydrogen peroxidy a hydrogensulfáty [28].

Aktivátor pomáhá s generací volných radikálů a modifikátor reguluje délku řetězce. Tento proces může být prováděn za studena nebo za horka. Studené procesy poskytují pryž o lepších vlastnostech. Pryž musí být ochráněna před oxidací kyslíkem, ozonem, a to pomocí antioxidantu ve směsi v nádrži. Zpolyprenovaný materiál je oddělen koagulací, pomocí H_2SO_4 a NaCl. V tomto okamžiku je výrobek nazýván drtí. Saze a olej se používají do drtě, aby zlepšily vlastnosti výrobku jako např. barvu. Konečným krokem je separace za použití obrazové třepačky, kdy je lázeň vracena zpět do procesu. Promytá kaučuková drť je sušena v horkém vzduchu. Poté je zvážena, zabalena a uložena k přepravě [28].

6.3. Odlišnosti syntetického kaučuku od přírodního kaučuku

Syntetický kaučuk má oproti přírodnímu kaučuku pár nevýhod, ať už se týkají jeho vlastností nebo dopadu na lidské zdraví. V počátečních letech výroby, kdy se kaučuky poprvé začaly syntetizovat, vykazovaly špatnou plasticitu a oproti přírodnímu kaučuku byl tento rozdíl velmi nápadný. Firma Bayer vyvinula novou technologii syntézy, kdy začali do kaučukových výrobků přidávat piperidin a aldehyd amoniaku. Právě tyto látky chránily kaučuk před jeho rozpadem a také zlepšovaly jeho vlastnosti. Syntetický kaučuk se musel také konzervovat, stejně jako přírodní, za použití odlišných činidel. V tomto případě byl použit 1,8 – dianimonaftalen [29].

Problémem však byl nedostatek pružnosti, ten se dal ale snadno odstranit pomocí bazických olejů (dimethylanilin, difenylamin či toluimid). Po jejich přídavku došlo ke zvýšení elasticity. A také bylo objeveno, že po přídavku obyčejných olejů jako minerální olej, lněný olej a další, mají mnohem menší dopad na zdraví. Syntetický kaučuk, využitý v průmyslovém odvětví výroby pneumatik, musel vydržet velkou pevnost v tahu, tudíž musela být zvýšena doba vytvrzování. To ale vedlo ke snížení elasticity. Tento problém byl odstraněn pomocí zinkové běloby a lipotomu [29].

Hlavním rozdílem mezi přírodním a syntetickým kaučukem je výchozí materiál. Přírodní kaučuk je vyráběn z gumy a obsahuje 3 *trans*-isoprenové jednotky na jednom konci molekuly a následně od několika set do několika tisíc *cis*-isoprenových jednotek. Oproti tomu je syntetický kaučuk vyráběn především v oblasti ropy, uhlí, zemního plynu, acetylenu a je

tvořen zejména z *cis*-isoprenových jednotek s vazbami v polohách 1,4, které jsou kombinovány s *trans*-isoprenovými jednotkami s vazbami v polohách 3,4. Syntetický kaučuk dosahuje čistoty 98 až 99 % a jeho vlastnosti se podobají přírodnímu kaučuku, stejně tak jeho fyzikální a chemická stabilita napětí, procesní schopnost. Další parametry syntetického polyisoprenu jsou méně uspokojivé oproti přírodnímu kaučuku. Z výše uvedených důvodů se syntetický kaučuk přírodnímu nevyrovná. Také stabilní parametr u vulkanizovaného přírodního kaučuku je nízký, protože vazby jsou mezi sebou spojeny přes vazbu uhlík-uhlík. Oba kaučuky v sobě skrývají jednu velkou nevýhodu a tou jsou opotřebované pneumatiky, které jen těžko hledají další využití. Jejich počet se neustále zvyšuje. Provozovny, které spalují pneumatiky, vyprodukují hodně tepelné energie, což je jeden z faktorů, který může ovlivňovat i globální oteplování. [30].

7. Využití syntetického kaučuku

Syntetický kaučuk se využívá v gumárenském průmyslu. Jeho velké využití skrývá i řadu rizik. Při výrobě syntetického kaučuku dochází k uvolňování toxických látek. U pracovníků těchto provozoven byl zaznamenán nález buněk leukémie. V experimentální části, kde byly testovány samice myši, byl výsledek nádor prsu. Tyto účinky byly prokázány na pracovištích, kde se vyráběl kaučuk styren-butadienoví (SBR) z 1,3-butadien (BD) a styrenu. V poslední době je možná karcinogenní role dimethyldithiokarbamát (DMDTC) [31].

Nové studie z roku 2015 navázaly na článek z roku 2005 a potvrdily možné riziko výskytu rakoviny při výrobě syntetického kaučuku. Došlo k zařazení jednotlivých látek do skupin podle karcinogenity na lidský organismus. [32].

Termoplastické pryže jako například styren-butadien-styren (SBS) jsou měkké, elastické, ale tvrdé díky butadienu, houževnatost jim propůjčuje styren. Nevyžadují vulkanizaci k dosažení rozměrové stability. Tyto materiály se široce používají při výrobě obuvi, lepidla i jako modifikátory pro asfalt a dalších pryskyřic. Vzhledem k nepolárnímu charakteru kaučuku SBS a špatné přilnavosti nalézá využití jako polyuretanové lepidlo v obuvnickém průmyslu, ale je zde nutná povrchová úprava SBS. Jednou možnou úpravou kaučuku je úprava vzduchem nebo ozonem. Boland a Keller popisují povrchovou úpravu UV zářením, které odstraňuje nečistoty v povrchu a s využitím ozonu nebo vzduchu bylo dosaženo lepších výsledků, v závislosti na koncentraci ozónu, protože autoři předchozích článků prokázali, že zvýšená koncentrace ozonu může vést ke zvýšení smáčivosti povrchu SBS [33].

Syntetický kaučuk je také možno přidávat do PET jako přísadu. Propůjčuje lahvím vynikající mechanické vlastnosti, vysokou pružnost, odolnost, jakož i dobré elastické chování. Do příměsi se může používat jak přírodní tak i syntetický kaučuk. A protože syntetické kaučuky mají různě vlastnosti, tak i „pet-lahve“ se podle toho rozdělují do různých kategorií [34].

Kaučuk byl zaveden do praxe jako jeden z atraktivních materiálů a to hlavně díky svým specifickým vlastnostem a vynikajícím potencionálem aplikací v celé řadě průmyslových oborů, zejména v průmyslu pneumatik. Nové procesy zesílení kaučuků prostřednictvím

přidávání SiO_2 a nanočástic do kaučukové pryže vedlo k dosažení vynikajících mechanických vlastností. Jak bylo navrženo podle Hall a spol., SiO_2 nanočástice byly prospěšné pro zvýšení odolnosti proti otěru, přilnavosti za mokra a snížení odporu. Do této směsi se díky svým výborným konstrukčním vlastnostem přidává oxid grafenu. Takto nově navržená směs může být využita jako nové ztužující plnivo pro zhotovení pneumatik s vysokým výkonem [35].

Kaučuky je možné kombinovat s dalšími materiály, jako je například beton. Patří mezi nejpoužívanější materiály a to hlavně díky jeho specifickým vlastnostem se od něj očekávají tři parametry: zpracovatelnost, pevnost a trvanlivost. K zlepšení v oblasti technologií došlo také v betonárně a tyto novinky zadaly konkrétní technologii s názvem speciální betony. Speciální betony jsou betony vyrobené pro splnění různých očekávání v závislosti na jejich použití. Tento výzkum se zabývá přidáním SBR do betonu. Mezi nové druhy betonu patří vysokopevnostní beton (HSC). Je to speciální druh betonu vyrábí ve vysoké tekutosti pomocí chemických přísad (změkčovadel). A pokud je do betonu přidáno 1 % SBR (styrenbutadienového kaučuku), dosahuje beton vyšších hodnost pevnosti. Předchozí výsledky ukázaly, že beton po přidání SBR má dobrou nepropustnost, odolnost proti mrazu a dobré mechanické vlastnosti. Výsledky testů ukázaly, že se snížila propustnost vody, a došlo ke zlepšení vlastností [36].

8. Nové trendy ve využití přírodního kaučuku

Kaučuk je důležitý při výrobě tenkostěnných materiálů, jako jsou chirurgické rukavice, balóny, pneumatiky nebo závěsové prvky v budovách, které musí odolávat zemětřesení. Vykazuje výbornou flexibilitu při nízkých teplotách, vysokou pružnost a odolnost vůči únavě. Technologie pro výrobu pryžových materiálů vyžadují rozsáhlá míšení. Typická receptura obsahuje elastomerní polymer, plnivo, změkčovadlo, antidegradanty, vulkanizační činidla a urychlovač. Velký rozhled přináší i nanočástice a po jejich zapojení do polymerních materiálů je získána látka o nových vlastnostech [37].

Nový výzkum, kdy se použil titaničitan barnatý jako plnivo v epoxidech, polyvinylidenfluoridu a v přírodním kaučuku, snížil jejich mechanické vlastnosti a ukázalo se, že jeho zpracování je komplikovanější. Následkem tohoto plniva dosáhl přírodní kaučuk špatnou aplikaci v průmyslu. Proto se ukázal jako nevhodný, ale použitím dalších materiálů, jako jsou oxid titaničitý a oxid zinečnatý uvnitř latexového materiálu, se zlepšily nejenom vlastnosti a zpracování, ale také cena. Tento výzkum byl podroben zkoušce. Ta spočívala v tom, že všechny materiály byly smíchány, a po provedení úprav byla získána fólie. Po provedení pokusu a zátěžové zkoušky bylo prokázáno, že fólie mají lepší elektrické a mechanické vlastnosti díky titaničitanu barnatému. Také došlo ke snížení iontové vodivosti a fólie se stala dobrým izolantem [37].

Pneumatiky díky přírodnímu kaučuku získají tepelnou odolnost, ale tření způsobené mezi pneumatikou a zemí vyvolává degradaci pneumatiky. Hlavním účelem bylo zlepšit jejich trvanlivost. Problém byl ve vznikajícím teple, které můžeme rozptýlit třemi způsoby. Jedním z nich je posílit výměnu tepla na povrchu pneumatiky. Druhým je snížit tvorbu tepla v pneumatice a třetí způsob je pro přenos vyrobeného tepla zevnitř pneumatiky ven. Bylo navrženo nové plnivo, které by splňovalo tyto kritéria, například grafit. Nejenom že zvyšuje tepelnou vodivost, ale také zlepšuje mechanické vlastnosti a patří mezi dostupné materiály [38].

Přírodní kaučuky se nepoužívají jenom pro pneumatiky, ale také v komfortních výrobcích jako matrace a polštáře. Kaučuk se před samotným použitím musí stabilizovat a to pomocí amoniaku. Naopak přírodní kaučuk připravovaný za sucha nemusí tímto procesem

procházet a pěny vyrobené ze suchého přírodního kaučuku mají velký potenciál. Uplatňují se v různých průmyslových odvětvích, například v letectví a automobilovém průmyslu, sportovních potřeb, obuvi, hraček a obalů [39].

Kaučuk patří mezí polymerní látky mající ve struktuře uhlík a vodík. Právě tyto chemické prvky způsobují u kaučuků snadné hoření a tato vlastnost se jeví jako negativní. Protože se přidávají do většiny materiálů, diskutuje se o odstranění hořlavosti pomocí samozhášecích látek. K tomu účelu se mohou použít vhodnější plniva a to taková, která obsahují samozhášecí směs a reaktivní látky zpomalující hoření. Právě těmto látkám je v poslední době věnována velká pozornost a to z důvodu, jaký mají dopad na životní prostředí. Látky, které se do nich přidávají, jsou halogenidového typu, protože ve své struktuře obsahovaly chlór a brom. Tato kombinace chemických látek je zdrojem generující toxicity především pro savce [39].

Po dalším výzkumu byl chlór ze směsi látek zpomalující hoření vyloučen a jako náhrada za něj byl použit brom nebo sloučeniny bromu. Tyto látky mají nízkou toxicitu pro savce, mezi další výhody patří cenová dostupnost, snadná manipulace a zpracování [40].

Keramické vstřikování je proces sloužící k výrobě přesných dílů s vysokou kvalitou v oblasti průmyslu. Hlavní složku plnící směsi představuje práškový materiál s vhodným pojivem. Pojivo je složitá směs složena z několika částí a musí splňovat kritéria. Primární složku plniva tvoří polymer s velkou molekulovou hmotností, a také poskytuje hotovému výrobku pevnost. Druhá složka plnící směsi bývá vosk nebo polymer s nízkou molekulovou hmotností, ten zaručuje zlepšení vlastností [41].

Koncentrace obou složek musí být v rovnováze, protože snížení jedné složky by vedlo ke ztrátě vlastností. Příkladem pojiv jsou polypropylen, polyethylen a směs oxidu hlinitého. Dále byly vyzkoušeny pojiva na bázi škrobu. V poslední době byl navržen přírodní latex za primární pojivo a parafín jako sekundární. O jeho možnosti se prozatím jen diskutuje, protože díky svým vlastnostem představuje vyhovující materiál. Je ekologický, připravuje se z obnovitelných zdrojů a vyznačuje dobrou elasticitou, která by mohla pomoci hlavně u menších dílů [41].

9. Využití přírodního kaučuku v praxi

Přírodní kaučuk se vyznačuje velkou pevností a odolností proti únavě, nízkými náklady a deformaci v tlaku, skvělou elasticitou. Nejvíce se využívá v automobilovém průmyslu pro výrobu pneumatik a drobných dílů do aut. Největší problém představuje, jak naložit s opotřebovanými pneumatikami, protože do budoucna představují ekologickou hrozbu. Jejich pálení přispívá k znečištění ovzduší a vod. Doposud není známa hrozba rozkládajících se pneumatik [42].

Není to čistě jen přírodní kaučuk, který se v pneumatice objevuje, ale po přidání SBR se jeho vlastnosti zlepší, dokonce i uplatnění je širší. Mezi další výrobky, kde se setkáme s kaučukem, patří sportovní obuv, podlahové krytiny, zdravotní pomůcky, hadice (zahradní, hasičská a další), klínové řemeny, dopravníkové pásy, základní stavební ložiska pro mosty a rotory vrtulníků a další. Výsledná směs přírodního a SBR kaučuku je ojedinělá a má dobrou odolnost proti otěru a opotřebení [42].

10. Výhody a nevýhody přírodního kaučuku

Ve srovnání se syntetickým kaučukem má přírodní kaučuk nevýhodu v jeho zpracování, protože úprava zahrnuje více kroků a časovou i technologickou náročnost, ať už od sběru samotného kaučuku ze stromů, po koncovou úpravu. Syntetický kaučuk vzniká polymerací a jeho příprava je jednoduší [43].

Přírodní kaučuk není tvořen čistě z latexu, ale tvoří ho i další složky, které mu dodávají jeho vlastnosti. Mezi takové látky jsou řazeny proteiny, sacharidy, pryskyřice a mastné kyseliny. Výrobky z něj připravené potom získají nízký vývin tepla při dynamickém tření, vysokou strukturní pevnost, vyšší odolnost proti obrušování a vyšší přilnavost pneumatik k povrhu vozovky při dešti [43].

Materiály vyrobené z kaučuku používající se v medicíně: matrace, rukavice, stříkačky a další. A takový výrobek musí zaručovat výbornou biokompatibilitu, to znamená dobrou snášenlivost pro tělo. Stejně i matrace, které NR obsahují, mají samovyrovnávací schopnost. To znamená, že po odlehčení zátěži se matrace vrátí do původního stavu. Kaučuk je hypoalergenní a jeho antibakteriální vlastností zabraňují v šíření roztočů, plísní a bakterií [44].

Nevýhodou NR je špatná odolnost proti ozonu a maximální teplota, při níž se může používat je 100 °C. Také je nedostatečně odolný proti ropě a organickým látkám [44].

Při zpracování kaučukového latexu není vyžadováno těžkých gumárenských zařízení, jako přístroje na míchání a hnětení, a poté další manipulace jsou levnější i v porovnání spotřeby energie. Protože tento latex nebyl vystaven zpracování, jako je míchání, sušení a další, jsou v jeho filmu přítomny antioxidanty. Tím získává velmi dobré vlastnosti [44].

11. Přínosy bakalářské práce

Tato bakalářská práce je zaměřena na využití přírodního a syntetického kaučuku.

Náplní práce bylo zjistit, kde se kaučuky používají a jaké jsou nové trendy ve výrobě a zpracování. Jeho hlavním využitím je přidávání do pneumatik, ale podle nejnovějších studií se začíná přidávat i do materiálů jako beton, keramika nebo v kombinaci se syntetickým kaučukem vytváří směs, která má lepší využití. Anorganické materiály, jako oxid titaničitý, se začínají s kaučuky čím dál více kombinovat a jejich výsledky jsou uspokojivé. Touto metodou byla vyrobena fólie, která se stala lepším a levnějším izolantem.

Toto téma má další potenciál k rozvoji, protože všechny články zabývající se tímto tématem neměly konečné výsledky a závěr zůstával otevřený. Hlavní pozornost by se měla věnovat zlepšením vlastností syntetického kaučuku a také novými plnivy, které tvoří základ každé směsi. Dokonce i kombinování přírodního kaučuku s anorganickými materiály by mohly jednou představovat zajímavý materiál pro automobilový průmysl. Nebo jaké vlastnosti by měl lak po přidání kaučuku.

Toto téma je stále otevřené a jsou třeba další studie.

12. Závěr

Kaučuky patří mezi běžné a všudypřítomné látky. Od doby objevu prošly několika chemickými úpravami, ale tradiční postup se zachoval. Poprvé byl použit jako obuv, která se v letních dnech stávala lepivou a v zimních měsících zase praskala. Dnes ho najdeme prakticky ve všech výrobních. Díky své ekologické nenáročnosti se více do popředí dostává přírodní kaučuk, má lepší vlastnosti a připravuje se z obnovitelných zdrojů. Zhruba 70 % celkové produkce kaučuku se spotřebovává pro výrobu pneumatik.

Syntetický kaučuk se připravuje mnohem jednoduší a nenáročnější cestou, ale jeho hlavní složka je ropa. Dnes velmi diskutovaná surovina patřící k neobnovitelným zdrojům. Vlastnostmi se sice přibližuje přírodnímu kaučuku, ale nemůže ho nahradit. Podle nových experimentů má syntetický kaučuk špatný dopad na lidské zdraví a to především díky toxicitě přísad, které se do něj dávají.

Podle nových trendů se kaučuk kombinuje s anorganickými materiály, aby se zlepšily jeho vlastnosti nebo zavedly nové. Například přidávání NR do keramické směsi zvýšilo jejich elasticitu u malých výrobků. Také se objevuje v betonu, kde zlepšuje a snižuje jeho adsorpci pro vodu.

V současné době se stále pracuje s kaučukem, jak přírodním tak i syntetickým. Prozatím bylo ověřeno, že kombinace kaučuku a anorganických materiálů vede k zlepšení jejich vlastností. O jejich dalších kombinacích a využití se stále jedná a toto téma je otevřené.

13. Seznam použité literatury

1. MLEZIVA, Josef. *Úvod do makromolekulární chemie*. Druhé. Pardubice: Vysoká škola chemickotechnologická v Pardubicích, 1982, 222 s.
2. ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: Úvod do chemie a technologie polymerů*. Třetí. Pardubice: Fakulta chemicko-technologická v Pardubicích, 2014, 187 s. ISBN 987-80-7395-761-2.
3. DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 354 s. ISBN 80-7080-241-3.
4. VOLLMERT, B. Základy makromolekulární chemie. KOPEČEK, Jiří, ŠOLC, Karel, VACÍK, Jiří. Praha 1970. 773. s.
5. JOHN, Maya J., SABU, Thomas. *Naturals polymers: Volume 1: Composites. Royal society of chemistry*, 2012. s.1-7. [cit. in. 11.4.2016]. ISBN: 978-1-62-198-706-2. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpNPVC000E/cid:kt00B40DM1/viewerType:pdf/root_slug:natural-polymers-volume?cid=kt00B40DM1&page=1&b-q=Natural%20polymers&sort_on=default&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&scrollto=Natural%20polymers&b-toc-cid=kpNPVC000E&b-toc-root-slug=natural-polymers-volume&b-toc-url-slug=natural-polymers-an-overview&b-toc-title=Natural%20Polymers%2C%20Volume%201%20-%20Composites.
6. MONGE, Sophie, GHISLAJ, David. *Phosphorus- Based Polymers- From Synthesis to Applcation*. Use of Phosphorus-ContainingPolymers for the Removal of Metal Ions from Wastewater. Croydon UK. The Royal Society of Chemistry 2014. s. 227-233. [cit. in. 13.4.2016]. ISBN: 978-1-78262-452-3. Dostupné z: http://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpPBPFSA03/cid:kt00UM2BC5/viewerType:pdf/root_slug:phosphorus-based-polymers?cid=kt00UM2BC5&page=1&q=Natural%20polymers&b-q=Natural%20polymers&sort_on=default&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&scrollto=11.2%20Natural%20Poly

7. POPA, Valentin. *Polysaccharides in Medicinal and Pharmaceutical Applications*. Configurations, Structures and Morphologies of Cellulose. SCHUBERT, Stephanie, SCHLUFTER Kerstin, HEINZE, Heinze [Online]. Shawbury UK 2011. s. 1-11 [cit. in. 13.4.2016]. ISBN: 978-1-84735-438-9. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpPMPA0001/cid:kt009120H2/viewerType:pdf/root_slug:polysaccharides-in-medicinal?cid=kt009120H2&page=1&b-q=Polysaccharides&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&b-toc-cid=kpPMPA0001&b-toc-root-slug=polysaccharides-in-medicinal&b-toc-url-slug=configurations-structures&b-toc-title=Polysaccharides%20in%20Medicinal%20and%20Pharmaceutical%20Applications
8. BASTIONY, Catia. *Handbook of Biodegradable Polymers*. [Online]. United Kingdom, 2005. [13.4.2016]. ISBN: 978-1-85957-389-1. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpHBP00004/cid:kt003RYN51/viewerType:pdf/root_slug:handbook-biodegradable?cid=kt003RYN51&page=1&q=nature%20%22polymer-starch%22&b-q=nature%20%22polymer-starch%22&sort_on=default&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&scrollto=arch%20Polymer%20%20Sta
9. FERNANDO, Pacheco-Torgal, VOLODYMYR, Ivanov, NIRANJAN, Karak, HENK, Jonkers. *Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Effcient Construction Materials*. Biopolymer of wood presenrvation. Transilvania University of Brasov, Romania 2016. s. 310-312. [13.4.2016]. ISBN: 978-0-08-100209-4. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpBBAEECM1/cid:kt010UWJU5/viewerType:pdf/root_slug:biopolymers-biotech-admixtures?cid=kt010UWJU5&page=5&b-q=Chitin%20and%20chitosan&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&b-toc-cid=kpBBAEECM1&b-toc-root-slug=biopolymers-biotech-admixtures&b-toc-url-slug=biopolymers-wood-preservation&b-toc-title=Biopolymers%20and%20Biotech%20Admixtures%20for%20Eco-Efficient%20Construction%20Materials

10. PACHECO-TORGAL, Fernando, IVANOV, Volodymyr, KARAK, Niranjan, JONKERS, Henk. *Biopolymers and Biotech Admixtures forEco-Effcient Construction Materials. Lignin.* [online]. Elsevier: 2016. [25.4.2016]. ISBN: 978-0-08-100209-4. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpBBAEECM1/cid:kt010UWCT1/viewerType:pdf/root_slug:biopolymers-biotech-admixtures?cid=kt010UWCT1&page=2&b-q=lignin&b-subscription=TRUE&b-off-set=20&b-rows=10&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&b-toc-cid=kpBBAEECM1&b-toc-root-slug=biopolymers-biotech-admixtures&b-toc-url-slug=front-matter&b-toc-title=Biopolymers%20and%20Biotech%20Admixtures%20for%20Eco-Efficient%20Construction%20Materials
11. WALDRON, Keith. *Bioalcohol production. Biochemical conversion of ligno cellulosic biomass.* 3th completely rev. ed. Cambridge CB21 6AH, UK: 2010. s. 127. [25.4.2016]. ISBN: 978- 1-84569-96 1-1. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpBPBCLB01/cid:kt00946SE1/viewerType:pdf/root_slug:bioalcohol-production?cid=kt00946SE1&page=6&q=lignin&b-q=lignin&sort_on=default&b-subscription=TRUE&b-off-set=30&b-rows=10&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&scrollto=.2.3%20Lignin%20%20Lig
12. CREIGHTON, E., Thomas. Biophysical chemistry of nucleic acids and proteins. Helvetian Press: 2010. s. 228-231. [26.4.2016]. ISBN: 978-1-61344-339-2. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpBCNAP002/viewerType:toc/root_slug:biophysical-chemistry/url_slug:kt00TXWQXM?b-q=protein&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default
13. YADA, R., Y. Proteins in food processing. Sources of proteins. Cambridge CB1 6AH: 2004. s. 1-44. [26.4.2016]. ISBN: 978-1-85-573837-9. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPFP00004/viewerType:toc/root_slug:proteins-in-food-processing/url_slug:proteins-in-food-processing?b-q=Proteins&sort_on=default&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&scrollto=Proteins

14. STEGLICH, Wolfgang, FUGMANN, Brukhard a LANG-FUGMANN, *Susannne, ends. Römpp encyclopedia: Natural products*. Stuttgard: Thieme, 2000. 274 s. ISBN: 978-3-13-117711-7
15. DUCHÁČEK, Vratislav a Zdeněk HRDLIČKA. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. Čtvrté. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2009, 200 s. ISBN 987-80-7080-713-2.
16. DICK, S. John, PADER, P. Charles. *Raw Materials Supply Chain for Rubber Products: Overview of the Global Use of Raw Materials, Polymers, Compounding Ingredients, and Chemical Intermediates*. Munich, 2014. s. 20-25. [4.5.2016]. ISBN: 978-1-56990-538-8. Dostupné z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpRMSCRPOR/raw-materials-supply/raw-materials-supply
17. BRALL G. James. *A comprehensive reference book for those with interest in, or need to know, how operations in the world's factories work, and how common products, components, and materials are made. Handbook of Manufacturing Processes: How Products, Components and Materials Are Made*. First edition. New York, 2007. s. 207-209. [4.5.2016]. ISBN: 0-831 1-3179-9. Dostupné z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHMPHPCM1/handbook-manufacturing/handbook-manufacturing
18. KOHJIVA, Shinzo and IKEDA, Yuko. Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber. Third edition. Elsevier, 2014. ISBN: 978-0-85709-691-3. Dostupné z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCMANR006/chemistry-manufacture/chemistry-manufacture
19. AKOVAL, *Güneri. Advances in Polymer Coated Textiles*. First edition. United Kingdom. Smithers Rapra Technology Ltd: 2012. s. 25-30. [cit. 5.5.2016]. ISBN: 978-1-84735-499-0. Dostupné z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAPCT0001/advances-in-polymer-coated/advances-in-polymer-coated
20. The Production of Natural Rubber from Hevea brasiliensis Latex: Colloidal Properties,Preservation, Purifcation and Processing. SABU, Thomas, R. K. RAJISHA, Maria J. HANNA, Chan Han CHAN a Pothen A. LALY. *Natural Rubber MaterialsVolume 1: Blends and IPNs* [online]. 3. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2014, s. 73-104 [cit. 2016-05-10]. ISBN 978-1-84973-610-7. Dostupné z:

http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpNRMVBIP1/natural-rubber-materials/natural-rubber-materials

21. KOHJIYA, Shinzo a Yko IKEDA. *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber* [online]. 1. Kyoto Institute of Technology, Japan: Elsevier, 2014 [cit. 2016-05-19]. ISBN 978-0-85709-691-3. Dostupné z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCMANR006/chemistry-manufacture/chemistry-manufacture
22. NAESINEE, Chaiear a Saejiw NUTJAREE. *Update on Health and Safety in the Rubber Industries* [online]. 1. Shawbury: Smithers Rapra Technology, 2010 [cit. 2016-05-22]. ISBN 978-1-62198-821-2. Dostupné z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpUHSRI001/update-health-safety/update-health-safety
23. LIMPER, Andreas. *Mixing of Rubber Compounds* [online]. 1. Munich: Hanser Publishers, 2012 [cit. 2016-05-22]. ISBN 978-1-62870-195-1. Dostupné z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpMRC00002/mixing-rubber-compounds/mixing-rubber-compounds.
24. WEI, James. *Product Engineering - Molecular Structure and Properties* [online]. 2. United States of America: Oxford University Press, 2007 [cit. 2016-05-22]. ISBN 978-1-61344-111-4. Dostupné z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPEMSP00P/product-engineering-molecular/product-engineering-molecular.
25. HEWITT, Norman. *Compounding Precipitated Silica in Elastomers* [online]. 1. United States of America: William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 2007 [cit. 2016-05-22]. ISBN 978-0-8155-1653-8. Dostupné z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCPSE0003/compounding-precipitated/compounding-precipitated
26. DICK, John S. *Basic Rubber Testing - Selecting Methods for A Rubber Test Program* [online]. 1. U.S.A: ASTM International, 2003 [cit. 2016-05-23]. ISBN 978-1-60119-436-7. Dostupné z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBRTSMAR6/basic-rubber-testing/basic-rubber-testing
27. TRELOAR, L.R.G. *Physics of Rubber Elasticity* [online]. 3rd edition. Great Britain: Oxford University Press, 2009 [cit. 2016-05-23]. ISBN 978-1-61583-209-5. Dostupné

z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPREE0007/physics-rubber-elasticity/physics-rubber-elasticity

28. WOODARD a CURRAN. *Industrial Waste Treatment Handbook* [online]. 2nd edition. United States of America: Elsevier, 2006 [cit. 2016-05-24]. ISBN 978-0-0805-5986-8. Dostupné z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIWTHE001/industrial-waste-treatment/industrial-waste-treatment
29. WELL, Richard. Synthetic rubber. *Industrial and engineering chemistry* [online]. 1925, **18**(11), 1174-1177 [cit. 2016-05-29]. DOI: 10.1021/ie50203a021. Dostupné z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50203a021
30. SHAH, Aamer Ali, Fariha HASAN, Ziaullah SHAH, Nida KANWAL a Samia ZEB. Biodegradation of natural and synthetic rubbers. *International Biodeterioration & Biodegradation* [online]. Pakistan, 2013, **83**, 145-157 [cit. 2016-05-29]. DOI: doi:10.1016/j.ibiod.2013.05.004. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830513001832
31. DELZELL, Elizabeth a Nalini SATHIAKUMAR. A follow-up study of women in the synthetic rubber industry: Study methods. *Chemico-Biological Interactions* [online]. United States, 2007, **166**(1-3), 25–28 [cit. 2016-05-29]. DOI: doi:10.1016/j.cbi.2006.11.005. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009279706003371
32. DELZELL, Elizabeth, Nalini SATHIAKUMAR, Ilene BRILL, Mark LEADER a M.J. WALZAK. 1,3-Butadiene, styrene and lymphohematopoietic cancer among male synthetic rubber industry workers – Preliminary exposure-response analyses. *Chemico-Biological Interactions* [online]. United States, 2015, **241**, 40-49 [cit. 2016-05-29]. DOI: doi:10.1016/j.cbi.2015.09.003. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S
33. DELZELL, Elizabeth, M. Mercedes PASTOR-BLAS, José Miguel MARTÍN-MARTÍNEZ a M.J. WALZAK. Addition of ozone in the UV radiation treatment of a synthetic styrene-butadiene-styrene (SBS) rubber.*International Journal of Adhesion and Adhesives* [online]. Spain, 2005, **25**(4), 358–370 [cit. 2016-05-29]. DOI: doi:10.1016/j.ijadhadh.2004.12.001. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143749604001307

34. REDDY, Abbavaram Babul, Goddeti Siva Mohan REDDY, Jarugala JAYARAMUDU, Kuncham SUDHAKAR a Bandla MANJULA. 5 – Polyethylene Terephthalate-Based Blends: Natural Rubber and Synthetic Rubber.*Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites* [online]. 2015, , 75–98 [cit. 2016-05-29]. DOI: doi:10.1016/B978-0-323-31306-3.00005-1. ISSN 978-0-323-31306-3. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323313063000051
35. LIN, Yong, Shuqi LIU, Jian PENG a Lan LIU. The filler–rubber interface and reinforcement in styrene butadiene rubber composites with graphene/silica hybrids: A quantitative correlation with the constrained regionThe filler–rubber interface and reinforcement in styrene butadiene rubber composites with graphene/silica hybrids: A quantitative correlation with the constrained region.*Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2016, **86**, 19–30 [cit. 2016-05-30]. DOI: doi:10.1016/j.compositesa.2016.03.029. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X1630046X
36. DOĞANA, Murat a Alper BIDECI. Effect of Styrene Butadiene Copolymer (SBR) admixture on high strength concrete. *Construction and Building Materials* [online]. 2016, **112**, 378–385 [cit. 2016-05-30]. DOI: doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.204. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061816302616
37. GONZÁLEZ, Neudys, Maria del Àngels CUSTAL, Said LALAOUNA, Jordi-Roger RIBA a Elaine ARMELIN. Improvement of dielectric properties of natural rubber by adding perovskite nanoparticles. *European Polymer Journal* [online]. Spain, 2016, (75), 210–222 [cit. 2016-06-06]. DOI: doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.12.023. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305715301026
38. SONG, Junping, Lianxiang MA, Yan HE, Haiquan YAN, Zan WU a Wei LI. *Modified graphite filled natural rubber composites with good thermal conductivity* [online]. China, 2015, **5**(23), 853–859 [cit. 2016-06-06]. DOI: doi:10.1016/j.cjche.2014.05.022. ISSN Chinese Journal of Chemical Engineering. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100495411500035X
39. OLIVEIRA-SALMAZO, Leandra, Alberto LOPEZ-GIL, Felipe SILVA-BELLUCCI, Aldo E. JOB a Miguel A. RODRIGUEZ-PEREZA. Natural rubber foams with anisotropic cellular structures: Mechanical properties and modeling. *Industrial Crops*

and Products [online]. 2016, **80**, 26–35 [cit. 2016-06-06]. DOI: doi:10.1016/j.indcrop.2015.10.050. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669015304945

40. INTHARAPAT, Punyanich, Charoen NAKASON a Aroon KONGNOO. Preparation of boric acid supported natural rubber as a reactive flame retardant and its properties. *Polymer Degradation and Stability*[online]. Thailand, 2016, **128**, 217-227 [cit. 2016-06-09]. DOI: doi: 10,1016 / j.polymdegradstab.2016.03.004. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391016300568
41. ESCOBAR, C.F. a L.A. DOS SANTOS. New eco-friendly binder based on natural rubber for ceramic injection molding process. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. Brazil, 2015, **35**(13), 3567–3575 [cit. 2016-06-09]. DOI: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.006. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221915300200
42. BAUMAN, Judson T. *Fatigue, Stress, and Strain of Rubber Components - A Guide for Design Engineers* [online]. 1. Munich: Hanser Publications, 2008 [cit. 2016-06-11]. ISBN 978-1-61344-292-0. Dostupné z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFSSRCAG2/fatigue-stress-strain/fatigue-stress-strain
43. Přírodní kaučuk je pokladem z džungle. *Technický portál.cz* [online]. Praha: Business Media CZ, 2014 [cit. 2016-06-11]. Dostupné z: http://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/prirodni-kaucuk-je-pokladem-z-dzungle_24061.html
44. SCHÖNBERGER, Markus a Marc HOFFSTETTER. *Emerging Trends in Medical Plastic Engineering and Manufacturing* [online]. 1. Munich: Elsevier, 2016 [cit. 2016-06-11]. ISBN 978-0-323-37465-1. Dostupné z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpETMPEM0C/emerging-trends-in-medical/emerging-trends-in-medical

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Přírodní kaučuk, vlastnosti a současné využití
Autor práce	Kristýna Jeřábková
Obor	Farmakochemie a medicinální materiály
Rok obhajoby	2016
Vedoucí práce	prof. Ing. Andréa Kalendová
Anotace	Přírodní kaučuk nachází i dnes mnoho různých aplikací v různých odvětvích současného průmyslu. Vůči syntetickému protějšku vykazuje některé výhody. Patří mezi makromolekulární látky přírodního původu zahrnující pryskyřice rostlinného a živočišného původu, které jsou používány lidmi odedávna. Tato bakalářská práce se zabývá využitím přírodního a syntetického kaučuku, zohledňuje výhody a nevýhody a popisuje nové postupy výroby kaučuků.
Klíčová slova	kaučuk přírodní a syntetický kaučuk, vlastnosti, charakteristika, použití, využití
	vlastnosti
	charakteristika
	použití
	využití