

Vykvétání vosku v pryži Wax Blooming

Monika Pečivová

Bakalářská práce
2015

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Monika Pečivová**
Osobní číslo: **T120031**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Vykvétání vosku v pryži**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši na dané téma:

- popište proces vykvétání
- parametry, které jej ovlivňují
- testy používané k jeho vyhodnocení
- posudte možnost ovlivnění vykvétání porcesem míchání nebo vulkanizace

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- Kolektiv autorů: Učební texty: Gumárenská technologie v Barumu Continental s.r.o.
- ITC Zlín a.s., Ing Danuše Rulfová: Výkvet gumárenských chemikálií
- Ivan Franta: Gumárenská technologie I: Gumárenské suroviny
- Ivan Franta: Gumárenská technologie II: Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže.
- Jiří Maláč: Gumárenská technologie
- online databáze knihovny UTB

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

16. ledna 2015


Termín odevzdání bakalářské práce:

25. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beniček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: FEČKOVÁ MONIKA

Obor: KCHTM

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 4.5.2015

Monika Fečková

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

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

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

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

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

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

⁷⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

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

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

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

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with additives blooming from the rubber onto its surface. Main part discuss especially wax blooming. In the rubber, was is used as a antiozonants. Differences between waxes and blooming factors are described in the work.

Keywords: Rubber, wax blooming, sorption, desorption

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem vykvétání přísad na povrch kaučukové směsi a pryže. Největší část je věnována výkvětu vosku, který ve směsi slouží jako ochrana před působením ozonu. V práci jsou popsány typy vosků a faktory ovlivňující jejich vykvétání

Klíčová slova: pryž, vosk, vykvétání, sorpce, desorpce:

.

Chtěla bych poděkovat Ing. Josefu Klimentovi za nezištnou pomoc při zpracovávání méjí bakalářské práce.

Zvláštní poděkování patří mému manželovi a mým dětem za podporu a trpělivost při mém studiu.

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

OBSAH

ÚVOD	9
1. GUMÁRENSKÁ SMĚS	10
1.1 Skladba gumárenské směsi	10
2. VYKVÉTÁNÍ	16
2.1. Definice problému vykvétání	16
2.2. Příčiny vykvétání	16
2.3. Jevy podobné vykvétání	17
3. IDENTIFIKACE, MĚŘENÍ VÝKVĚTU	19
3.1 Základní testy identifikace vykvétání	19
3.1.1 Sejmutí výkvětu pro analýzu	21
3.1.2 Vizuální identifikace	21
3.1.3 Analytické metody	22
4. VYKVÉTÁNÍ RŮZNÝCH DRUHŮ CHEMIKÁLIÍ	25
5. PNEUMATIKA	26
5.1. Definice pneumatiky	26
5.2. Ochrana bočnice pneumatiky proti napadání ozonem	27
5.3. Mechanismus působení ozonu	28
5.4. Způsoby ochrany proti působení ozonu	29
5.5. Pneumatika s řízenou odolností vůči tvorbě povrchových defektů	30
6. VOSKY	30
6.1. Úloha ropných vosků při ochraně pryže	30
6.2. Složení ropných vosků	32
6.3. Mechanismus migrace vosků	33
6.4. Vliv teploty na migraci vosků a výkvět	35
6.5. Návrh složení vosku pro ochranu pro určitý teplotní rozsah	36
6.6. Ochrana pomocí chemických aditiv – antiozonantů	37
6.7. Testování odolnosti ochranných systémů proti působení ozonu	38
7. ZÁVĚR	40
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	41
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	44
SEZNAM OBRÁZKŮ	45
SEZNAM TABULEK	46

ÚVOD

Při výrobě i používání finálních výrobků vyráběných z pryže se nám objevují problémy, jejichž důvodem je, že pryž se liší od jiných technických materiálů tím, že je nositelem specifických zpracovatelských obtíží, které běžně neobjevíme u jiných (negumových) materiálů.

Významnou roli má jev vykvétání, k němuž dochází, jak v průběhu zpracování gumárenských směsí, tak i při výrobě nebo použití pryžových dílů, a který může mít nepříznivé důsledky na zpracovatelské vlastnosti i na kvalitu konečného výrobku.

Pod pojmem výkvět rozumíme obecně, tvorbu bílého, příp. našedlého filmu, voskovitého či práškovitého charakteru na povrchu. Může se vyskytovat pokud částečně rozpuštěná látka je použita v koncentraci, která přesahuje hranici její rozpustnosti v dané sloučenině, při dané teplotě. Výkvět se nemůže objevit tam, kde je tato koncentrace nižší. Výkvět je tedy výsledkem difuzního procesu.

V této práci se chci zabývat možnostmi, jak zajistit vznik ochranné vrstvy výrobku proti napadení ozonem, aby zároveň nebyla snížena estetická stránka výrobku.

1. GUMÁRENSKÁ SMĚS

1.1 Skladba gumárenské směsi

Základní složkou gumárenské směsi je kaučuk. V dané směsi vždy počítáme se 100 díly kaučuku. Protože kaučuk bývá nahrazen nebo doplněn dalšími složkami, jako je např. jiný typ kaučuku, plniva atd. byl zaveden pojem koncentrace přísad. V odborné literatuře je uváděn jako dsk (díly na sto dílů kaučuku) nebo v angličtině phr (parts per hundred rubber).

Zavedení 100 dsk jako základ směsi zjednodušilo dávkování nekaučukových přísad, vždy ovšem vycházíme z toho, že směs obsahuje 100 dsk kaučuku. [1]

Složka směsi	obsah v dsk
Elastomer	100
Plniva	0 - 200
Změkčovadla	0 - 40
Aktivátor vulkanizace	0 - 40
Stabilizátor	0 - 9
Vulkanizační činidla	0,3 - 50
Urychlovače vulkanizace	0,3 - 4
Pom. přísady	0 - 10

Tab. 1: Složení kaučukové směsi v dsk [1]

Kaučuky

Kaučuk je polymerní materiál, jehož charakteristickou vlastností je pružnost. Jedná se o základní surovinu k výrobě pryže. [1]

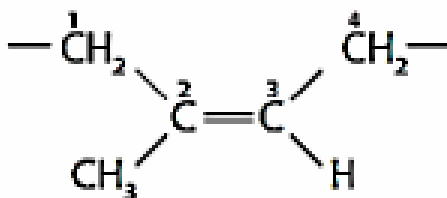
Podle požadovaných vlastností, se pro konkrétní směs navrhuje nejvhodnější kaučuk nebo kombinace více kaučuků. [1]

Kaučuky dělíme na: [1, 6, 8]

- přírodní
- syntetické - do této kategorie patří např. BR, SBR, IR, EPDM atd.

Přírodní kaučuk

Z chemického hlediska se jedná o: cis – 1, 4 – polyisopren.



cis-1, 4-polyisoprene

Obrázek 1 – chemický vzorec přírodního kaučuku [5]

Získáváme jej z kaučukovníku brazilského (*Hevea brasiliensis*). Surový kaučuk (latex) „čepujeme“ po nařiznutí kůry stromu (viz obrázek 2). Potom se tento latex vysráží např. kyselinou mravenčí, vypere vodou a suší. Takto získáváme materiál nazývaný krepa, který se dále upravuje. [1, 6]



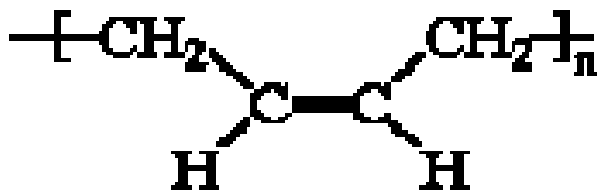
Obrázek 2 – sběr přírodního kaučuku [7]

Syntetické kaučuky

Syntetické kaučuky, se svým chováním blíží NR, jsou vyráběny polymerací nebo kopolymerací některých nenasycených uhlovodíků.

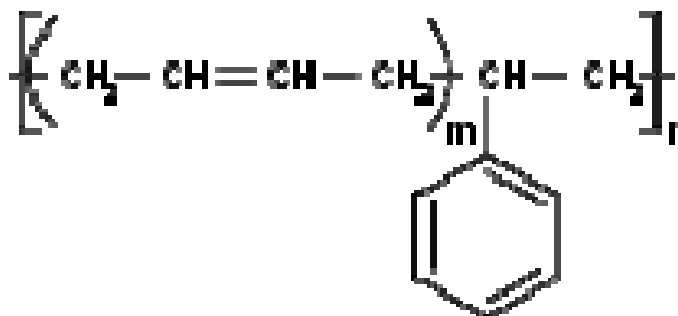
Nejběžnější jsou:

- butadienové



Obrázek 3 – chemický vzorec butadienového kaučuku [10]

- styrenbutadienové



Obrázek 4 – chemický vzorec styrenbutadienového kaučuku [14]

- patří sem i kaučuky izoprenové, silikonové a polychloroprenové.

Skutečnost, že se výrobky ze syntetických kaučuků vyznačují vysokou pevností a dobrou odolností vůči otěru, z nich v kombinaci s nízkou cenou dělá kaučuky zpracovávané ve velkém množství [1, 8]

Vulkanizační systém

Jedná se o látky, které zajišťují spojení (zesíťování) kaučukových molekul pomocí chemických vazeb. Jedná se o vulkanizační činidlo, aktivátor, urychlovač ev. inhibitor. Surová kaučuková směs se vulkanizací změní v elastický vulkanizát. Tímto se zlepšují její další fyzikální vlastnosti jako je pevnost, pružnost, odolnost proti vysokým i nízkým teplotám, roste tvrdost, klesá tažnost a trvalá deformace. [1, 6, 9].

Vulkanizační činidla

Tyto chemikálie jsou schopny vytvářet chemickou reakcí mezi řetězci kaučukového uhlodíku příčné vazby.

Známe sírovou a bezsírovou vulkanizaci, síra ale zůstává nejvíce používanou.

„Podle obsahu síry rozlišujeme: [6]

- **měkkou pryž** o maximálním obsahu 5 dsk síry (běžně 2 dsk), která je díky svým vynikajícím fyzikálním vlastnostem velmi rozšířená ve všech oborech gumárenského průmyslu, zejména při výrobě pneumatik
- **polotvrdou pryž** o obsahu síry 12 – 25 dsk, někdy nazývanou semiebonit, která má špatné mechanické vlastnosti a tudíž omezené použití
- **tvrdou pryž** o obsahu až 47 dsk síry, která se označuje jako ebonit a používá se jako elektrický izolant odolný proti chemikáliím. Ebonit je možné vyleštit do vysokého lesku a použít ho na výrobu pianových kláves, bowlingových koulí a dýmek.,,

Aktivátory vulkanizace

Těmito látkami aktivujeme síťovací reakci, tzn. zvyšujeme koncentraci příčných vazeb mezi molekulami kaučuku v pryži. Přidáním těchto látek reakci optimalizujeme naopak bez těchto složek by v některých případech vulkanizace neproběhla. [12,13]

Urychlovače vulkanizace

Abychom dosáhli optimální vulkanizační rychlosti je nutné síru doplnit o urychlovač vulkanizace.

Účinky urychlovačů:

- zvýšení rychlosti vulkanizace
- zvětšení síťovacích účinků síry
- možnost úpravy vulkanizačního průběhu
- snížení aktivační energie vulkanizace

Urychlovače jsou ovšem jednou ze složek směsi, která při použití vyšších koncentrací, ev. při působení teploty při vulkanizaci, má tendenci difundovat na povrch – tedy vykvétat.

[13]

Inhibitory vulkanizace

Slouží k prodloužení zpracovatelské bezpečnosti a v některých případech je možné přejít z dvou-stupňového míchání na jednostupňové, ev. míchat při vyšších teplotách. [2, 13]

Můžeme je dělit na:

- anorganické (MgO)
- organické (CH₃COONa)

Další přísady

Do gumárenských směsí, kromě hlavních surovin, přidáváme i další přísady jako plniva, ztužovadla, změkčovadla, stabilizátory, antioxidanty, antiozonanty, pigmenty, stabilizátory, aj.

Tyto látky nám usnadňují zpracování, zlepšují vlastnosti vulkanizátů nebo snižují jejich cenu. [2, 12]

Plniva a ztužovadla

Hlavními důvody použití plniv v gumárenských směsích je, snížení ceny finálního výrobku a úprava vlastností směsi a také vlastností vulkanizátů - ztužující účinek. Tento je závislý na velikosti částic, specifickém povrchu, sekundární struktuře a chemickém složení, což jsou parametry ovlivňující interakci mezi kaučukem a plnivem. [1, 6]

Nejpoužívanějším plnivem jsou saze. Zlepšují zpracovatelnost směsi, chrání proti UV záření, upravují fyzikálně mechanické vlastnosti.

Co se týče ztužujícího účinku, zvětšuje se s klesající velikostí částic, tj. s rostoucím povrchem. [1, 6]

Při výrobě světlé nebo transparentní pryže používáme světlá plniva, mohou být jak přírodní tak i syntetická. Účinek ve výrobku závisí zejména na velikosti povrchu plniv a kompatibilitě se základní maticí.

Tato plniva dělíme na:

- aktivní (oxid křemičitý – silika)
- neaktivní (kaolin)

Projevem aktivity je ztužující účinek. Neaktivní plniva jsou tedy neztužující a účel jejich používání vychází z ekonomických požadavků. [2, 13]

Změkčovadla

Změkčovadla do směsi přidáváme z důvodu usnadnění zpracovatelnosti. Jedná se o kapalné nebo tuhé látky ropného původu, které nám kromě zlepšení zpracovatelnosti zlepšují i elasticitu výrobků. Zajišťují zvýšení plasticity směsi, bez nebezpečí navulkanizování (snížení teplot při zpracování), zvyšují lepivost - usnadňují konfekci, zlepšují odolnost proti mrazu. Je nutné, aby změkčovadlo bylo dobře mísitelné s kaučukem, mělo nízkou viskozitu v širokém rozsahu teplot a dobrou tepelnou stabilitu. [2, 6, 13]

Antidegradanty

Kategorie antidegradantů se dělí na:

- antioxidanty
- antiozonanty

Jedná se o nutnou složku gumárenských směsí, která působí na povrchu vulkanizátu.

Omezují přirozené stárnutí pryže - vliv kyselin, zvýšená teplota, vliv ozonu, vlivy povětrnostní, vliv světlem, vliv statistického a dynamického namáhání.

Pokud máme chránit dynamicky namáhaný výrobek je nutné vosky kombinovat s dalšími chemickými činidly. [2, 11,16]

2. VYKVÉTÁNÍ

2.1 Definice problému vykvétání

Pod pojmem vykvétání si většinou představujeme tvorbu bílého, příp. našedlého filmu, voskovitého či práškovitého charakteru, který se nám objevuje na povrchu směsi a to jak v surovém tak i z vulkanizovaném stavu. Výkvět je výsledkem difuzního procesu.

Difuze je pohyb rozpustných materiálů na povrch. Samotným důvodem tohoto efektu je chemická různorodost složek ve směsi, které jsou ne zcela rozpustné v základní matici a mohou se v průběhu doby vytěsňovat, tedy vykvétat. Výkvět, který pozorujeme u nezvulkanizované směsi, způsobuje problémy při dalším zpracování - ztrátu technologické lepiivosti.

Vykvétání známe:

- **suché** - tvorba bílého, příp. našedlého filmu, voskovitého či práškovitého charakteru na povrchu.
- **mokrý** - (krvácení, vypocování) jedná se o objevení kapaliny na povrchu. [2, 17]

Výkvět finálního výrobku – vulkanizátu, snižuje buď prodejnost, což znamená estetickou závadu (zašednutí autorohoží) nebo je na výrobku nepřijatelný (plynová maska) [2, 32, 33]

2.2 Příčiny vykvétání

Základní příčinou pro tvorbu výkvětu dané složky směsi, je její omezená rozpustnost v kaučuku nebo dávkování nad hranici rozpustnosti.

Látky se lépe rozpouštějí v teplém kaučuku, což je zajištěno teplotou míchání. Po vulkanizaci a ochlazení začne látka krystalizovat. Napětí kolem krystalů uvnitř směsi je limitním ukazatelem pro jejich růst. Rozpouštění krystalů uvnitř kaučuku způsobuje koncentrační gradient a látka začne migrovat k povrchu. Migrace bude ukončena, až veškerá látka, která převyšuje hranici rozpustnosti vytvoří krystaly na povrchu.

Rozdíly v koncentraci, rozpustnost, bod tání, nám sice ovlivňují rychlost výkvětu, ale přesto nemohou mít vliv na fakt, že výkvět se objeví vždy, pokud je splněna některá ze základních podmínek jeho výskytu.

Jako žádoucí výkvět hodnotíme výkvět vosků, který chrání povrch pryžového výrobku proti degradaci ozonem při statickém i dynamickém namáhání.

Obecně lze tedy říci, že:

- Difuze je nezbytná pro funkcionalitu použitých antiozonantů a dalších chemikálií (např. prostředků pro zvýšení konfekční lepivosti gumárenských směsí)
- Výkvět je všeobecně považován za nežádoucí, protože jde prakticky vždy o přebytek proti skutečným potřebám. [32, 34]

2.3 Jevy podobné vykvétání

Na vulkanizátu se nám často objevují výkvětu podobné efekty.

Rozeznáváme:

- **modifikované vykvétání** – tento jev se nám objevuje, pokud určité chemikálie ve vulkanizátu reagují se sloučeninami z okolního prostředí.
Toto má za důsledek značně odlišný mechanismus vykvétání, s jehož pomocí se na povrchu pryže usazuje chemická látka odlišná od té, která migruje z pryže (např. stearan zinečnatý). [2, 25, 26]
- **pseudovykvétání a frosting** – v obou případech je povrch výrobku degradován při jeho vystavení působení slunečního záření, světla nebo ozonu
Tyto jevy je možné pozorovat např. u bílých výrobků plněných anatasovým typem oxidu titaničitého, které při vystavení povětrnostním podmínkám vykazují efekt tzv. křídování.
Frosting = námraza, se nám projevuje šedobílým zbarvením povrchu. Pokud výrobek ohřejeme v sušárně, výkvět zmizí a znovu se obnoví lesk povrchu. [2,25 - 28]

- **kontaminace povrchu** – u tohoto efektu bývá velmi problematické určit, zda je povrch pryžového dílce kontaminován zevnitř pryže (výkvět) nebo z vnějších zdrojů. Jedinou možností, jak tento problém vyřešit, je identifikace materiálu z povrchu pryže. [2, 25, 26]

- **zbarvování, skvrnění nebo odbarvování (změna barvy)** – tato terminologie bývá obvykle používána společně, ale nejedná se o stejný projev.
 - zbarvování se nám projeví při kontaktu pryže s jiným materiálem, podstatou zbarvování jsou chemické reakce mezi chemickými látkami v obou materiálech

 - odbarvování probíhá v pryži samotné [2, 25, 26]

- **vznik zákalu** – tento jev se projevuje pouze u transparentních výrobků, příčinou vzniku zákalu jsou většinou nerozpustné částice, které mají odlišné lomové vlastnosti než pryž a tak iniciují rozptyl procházejícího světla. [2]

3. IDENTIFIKACE, MĚŘENÍ VÝKVVĚTU

Pokud chceme řešit problém vykvétání, musíme nejprve určit co vlastně ve směsi vykvétá, protože jen vizuální zhodnocení není dostačující. Teprve poté lze realizovat postupně příslušné korekční faktory.

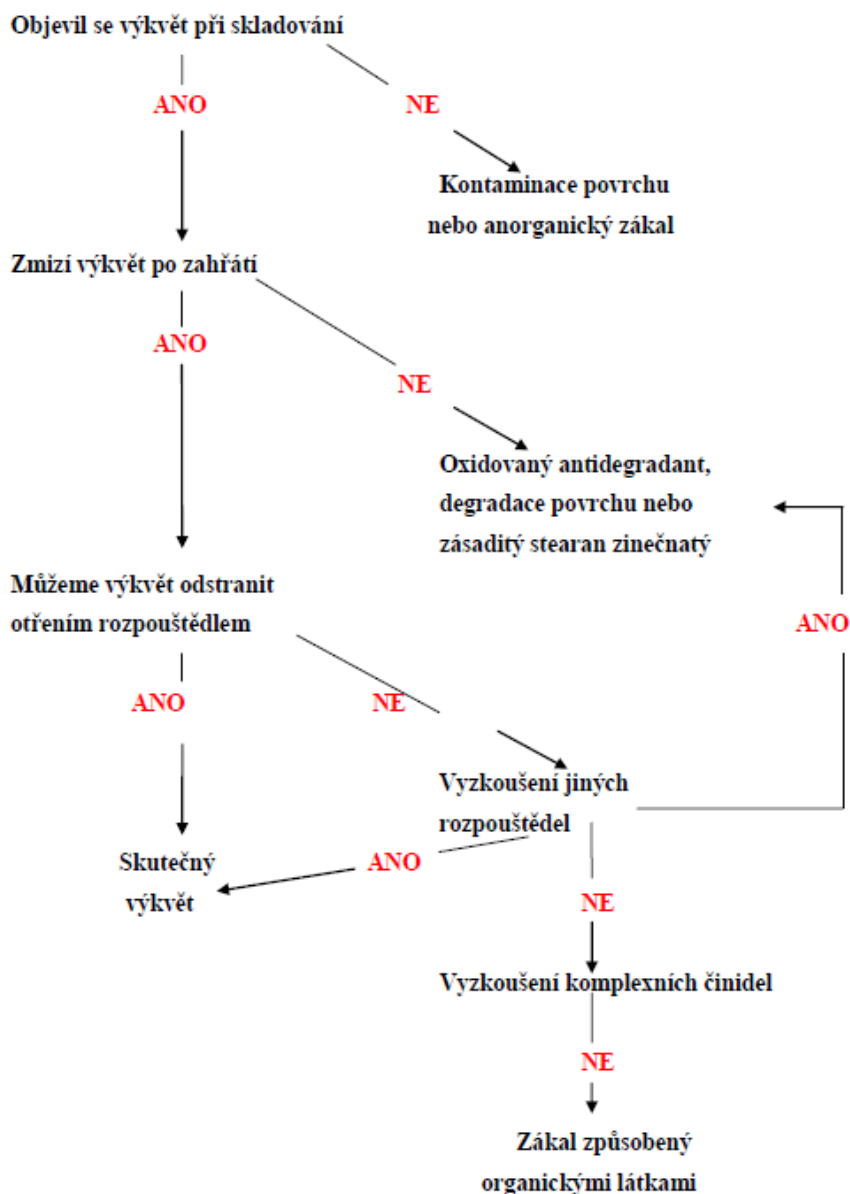
Důvodem může být typ a obsah vulkanizačních činidel (síra, aktivátory a urychlovače, stearan zinečnatý (vznik in situ), použitý antidegradant, oleje, druh míchacích procedur atd. [3, 4, 13]

3.1 Základní testy identifikace vykvétání

Popis jednoduchých testů pro identifikaci vykvétání ukazuje obrázek 5, význam změny barvy pro identifikaci přibližuje tabulka č. 2 [2, 35]

<i>Byla barevná změna vyvolána světlem?</i>	
šedá/hnědá	aminový antio- xidant
<i>Byla barevná změna vyvolaná teplem?</i>	
Změnu provází zvýšená lepivost nebo zkřehnutí	fenolický antio- xidant
<i>Došlo k vytváření skvrn při barevné změně?</i> Došlo k reakci gumárenských chemikálií s externí kon- taminací	
<i>Objevily se barevné změny po vyprání nebo při kontaktu s kovy?</i> Jedná se o reakci mědi /železa s dithiokarbonaty	
<i>Byla barevná změna kombinována s nízkou odol- ností proti stárnutí?</i> Jedná se o důkaz kontaminace mědí/železem	

Tab. č.. 2 Změna barvy a její význam při identifikaci vykvétání [2,35]



Obrázek 5 - jednoduchý test pro identifikaci typu vykvétání [2,35]

Vyhodnocení, jak suchého, tak i mokrého vykvétání je celkem jednoduché: [28]

1. z povrchu odebrat vzorek pevného nebo kapalného materiálu
2. vyhodnotit jeho složení
3. následně upravit množství materiálu, který jsme určili - buď snížit nebo jeho množství eliminovat.

3.1.1. Sejmutí výkvětu pro analýzu.

Pro chemické vyhodnocení je nutné odebrat výkvět z povrchu pryže k další analýze.

Metody pro analýzu mohou být:

- suchá
- mokrá

Suchá metoda - „odběru výkvětu nasucho“ má řadu výhod, nemůže při ní dojít k vyluhování (extrakci) látek, které se objevují pod povrchem vulkanizátu. U této metody lze mnohdy jen výkvět z povrchu odebrat pomocí žiletky. Tento vzorek můžeme analyzovat dle klasických metod, jako jsou např. infračervená spektroskopie, kapalinová chromatografie nebo chromatografie na tenké vrstvě.

Mokrá metoda - musíme zajistit, aby nedošlo k průniku rozpouštědla pod povrch vzorku pryže. Ve vzorku by se nám objevily podpovrchové složky, které nejsou součástí výkvětu. Jako rozpouštědla používáme aceton nebo metanol, tyto patří mezi kvalitní rozpouštědla pro řadu látek inklinující k vykvétání. Pro odběr pouze čistého výkvětu mokrou metodou, je potřeba snížit teplotu vulkanizátu i rozpouštědla, tím přispějeme k redukci difuze. Při snížení teploty z 20°C na -70°C docílíme podstatného poklesu průniku rozpouštědla do vulkanizátu.[2,13]

3.1.2 Vizuální identifikace

Základním vyhodnocením vykvétání je sledování povrchových změn surové směsi nebo pryžového výrobku. V úvahu musíme samozřejmě brát i dobu, po kterou se optické změny spojené s vykvétáním projeví. Tímto způsobem můžeme posuzovat směsi ve kterých jako vulkanizační činidlo použijeme různé typy síry (rozpustná, nerozpustná - polymerní nebo kopolymerní). [29]

V případě identifikování volné síry můžeme použít i velmi jednoduchý test. Na povrch s výkvětem kápneme kapku sirouhlíku, která se následně nechá odpařit. Tímto testem můžeme zjistit, jestli je výkvětem na povrchu síra, protože tato se rozpustí a začne znovu krystalizovat. Při rekrystalizaci síra zanechá na povrchu vulkanizátu ostře ohraničené kolečko krystalů po obvodu kapky, která byla kápnuta na povrch. Vnitřní část kruhu zůstane zcela čistá a prosta výkvětu [25]

3.1.3 Analytické metody

V případě analytických metod identifikace můžeme analyzovat:

- vzorek pryže s výkvětem na povrchu
- výkvět po odstranění z povrchu.

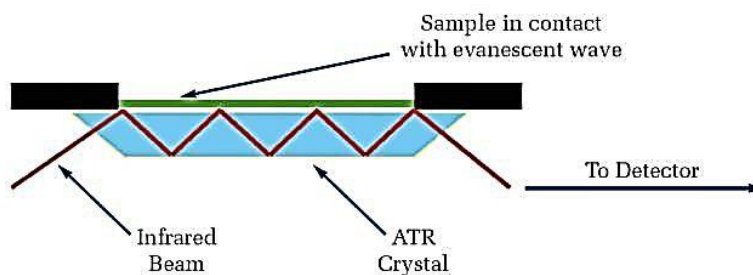
Vzhledem k tomu, že známe několik typů vykvétání, které jsou důsledkem různých dějů, je nutné před odstraněním výkvětu provést:

- přímé pozorování
- použít mikroskop pro zkoumání povrchu

Následně zvolíme vhodnou analytickou metodu. Může se jednat o infračervenou spektroskopii s více násobným vnitřním odrazem nebo rastrovací elektronovou mikroskopii (s elementární analýzou). [2, 25,36]

Infračervená spektroskopie s vícenásobným vnitřním odrazem

Princip infračervené spektroskopie je zachycen na schematickém obrázku č. 6.

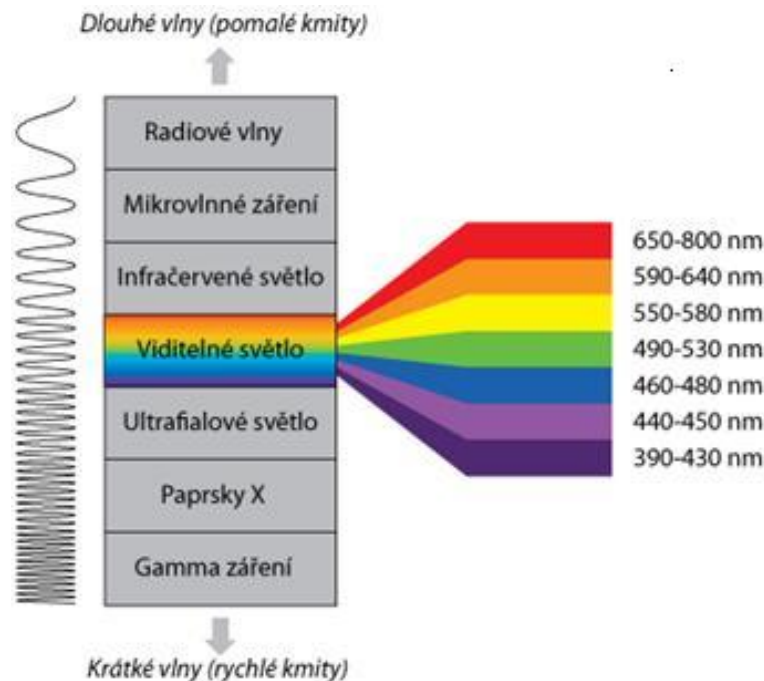


Obrázek 6 - princip infračervené spektroskopie
s vícenásobným vnitřním odrazem [31]

Principem infračervené spektroskopie je interakce infračerveného záření se zkoumanou látkou, kde v případě pohlcení fotonu touto látkou, mluvíme o absorpční infračervené spektroskopii a v případě vyzáření fotonu o emisní infračervené spektroskopii.

Infračervené záření je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0.78 – 1000 μm , což odpovídá rozsahu vlnových čísel 12800 – 10 cm^{-1} .

Infračervené záření tedy navazuje na záření viditelné a na záření mikrovlnné (viz obrázek 7)



Obrázek 7 - elektromagnetické spektrum [40]

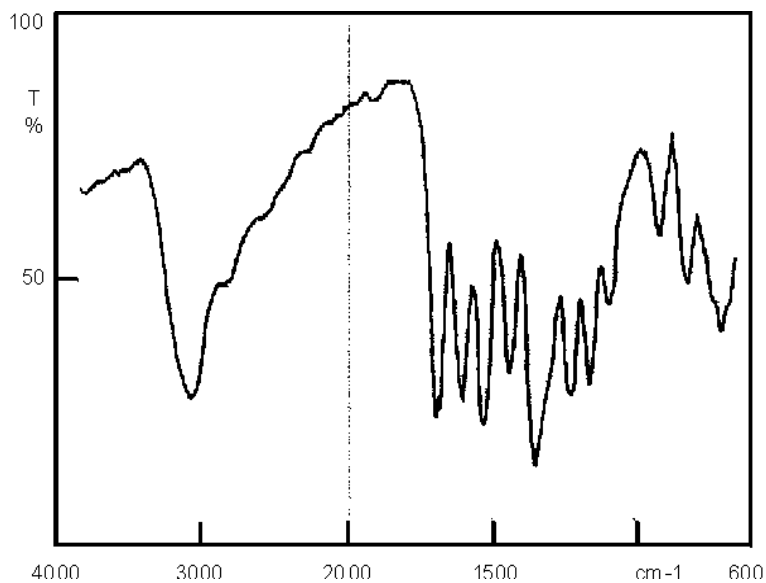
Záření dělíme na:

- daleké (FIR - far infrared) - $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$
- střední (MIR - middleinfrared) - $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$
- blízké (NIR - near infrared) - $13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
- pro identifikaci a určování chemické struktury má největší význam střední infračervená oblast ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$)

Výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie (obrázek č.8).

Vyjadřujeme ji v procentech transmittance (T) nebo jednotkách absorpance (A) na vlnové délce dopadajícího záření.

Transmittance, tedy propustnost, definujeme jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), na intenzitu záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. [2, 36,40]



Obrázek 8 - Ukázka IR spektra [41]

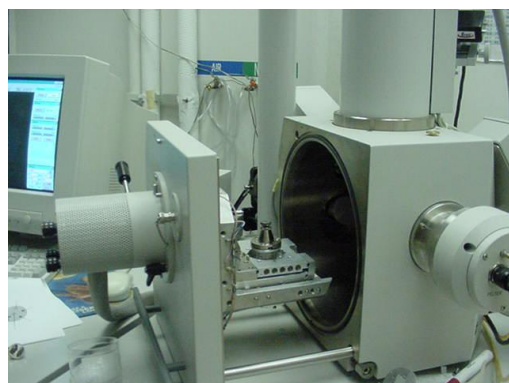
Rastrovací elektronová mikroskopie

Jednou z nejrozšířenějších metod je rastrovací elektronové mikroskopie, která slouží ke snímání obrázků s velmi vysokým rozlišením. Tento mikroskop zkoumá strukturu objektů, kterou můžeme jen odhadovat. Princip metody je ten, že v komoře s preparáty dochází k interakci urychlených elektronů s hmotou. Po jejich detekci je možné následně určit složení a kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků. Rozlišovací schopnost je dána průměrem ohniska paprsku elektronů. [2]



Obrázek 9

historie - analogový typ SEM



Obrázek 10

současnost - digitální typ SEM

Způsoby měření tloušťky vykvetlého filmu na povrchu vulkanizátu.

Při zkoumání ochranných vlastností vosků proti ozonu se ukázalo jako velmi důležité vyhodnocování tloušťky filmu vosku na povrchu vulkanizátu. Bylo vyhodnocováno několik metod měření: [43]

- metoda odstranění a kvantifikace pomocí stěru
- metoda optické interference způsobené tenkou vrstvou filmu
- metoda měření elektrického odporu povrchu pryže s a bez filmu vosku
- mikroskopická měření rozdílu v ohniskové vzdálenosti mezi horní a spodní stranou filmu
- Mikroskopické měření z výseku z plotničky vulkanizátu s výkvětem, následné setření filmu vatovým tamponem a extrakcí vosku z tamponu vhodným rozpouštědlem a změření extraktu.

4.VYKVÉTÁNÍ RÚZNÝCH DRUHŮ CHEMIKÁLIÍ

Výkvět pozorujeme pouze u chemikálií rozpustných v kaučuku, jedná se o tyto komponenty:

- vulkanizační činidla, vulk. systém
- aktivátory
- urychlovače
- změkčovadla
- retardéry
- lubrikanty
- činidla pro zlepšení lepivosti
- organická barviva
- antidegradanty

Tato práce je zaměřena na výkvět vosků a proto se dále podrobněji budeme věnovat výkvětu antidegradantů.

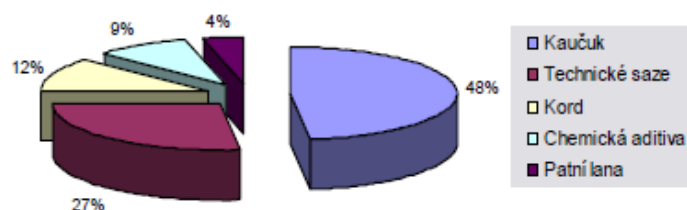
Antidegradanty jsou látky sloužící k ochraně pryžových výrobků, proti vlivu atmosféry, ultrafialového záření a proti únavě a napomáhají delší životnosti výrobků.

Pryžové výrobky mohou být chráněny proti ozonu dvojím způsobem:

- chemicky, s použitím antiozonantů
- s pomocí různých fyzikálních metod.

Chemické antiozonanty chrání pryž jak za statických, tak i dynamických podmínek, zatímco fyzikální metody jsou účinné hlavně za podmínek statických. [43]

Nejtypičtějším výrobkem, kde pozorujeme vykvétání vosků, které je z hlediska ochrany vysoce žádoucí a z marketingového hlediska nežádoucí je pneumatika.



Obrázek 11 - Graf materiálového složení pneumatiky [15]

5. PNEUMATIKA

5.1 Definice pneumatiky

Obecně je pneumatika vzduchem plněná pružná součást kol dopravních prostředků. Má obvykle tvar toroidu a je nasazena na vnějším obvodu ráfku. Zajišťuje přenos sil mezi koly a vozovkou.

Podle ČSN 640001 – Plastikářské a gumárenské názvosloví se jedná o konstrukční celek tvořený pláštěm, popř. s duší a vložkou, namontovaný na ráfek a naplněný tlakovým médiem (viz obrázek č. 12) [44, 45, 46]

Materiálové složení pneumatiky nám ukazuje obrázek č. 11.



Obrázek 12 - Pneumatika pro osobní automobily [45]

1 - vodivá běhounová směs, 2 - el. vodivý pás, 3 - vrchní běhoun s materiálem silica, 4 - nekonečný bežešvý nylonový pás, 5 - kostra pneu tvořená pomocí PSP Beta Teoric, 6 –první ocelový nárazník, 7 - druhý ocelový nárazník, 8 - aramidový výztužný pás, 9 - výplň patky, 10 - MFS ochrana ráfků z lehkých slitin

5.2 Ochrana bočnice pneumatiky proti napadání ozonem

Bočnice pneumatiky je její vnější část mezi patkou a běhounem a tvoří přirozené fyzické spojení mezi kolem a běhounem. Hraje rozhodující roli při přenosu hnacích a brzdných sil na běhoun pneumatiky a tím rozhoduje i o komfortu ovládání a řízení vozidla.

Typicky je směs pro výrobu bočnice na bázi kombinace NR a BR, různých typů sazí (podle toho o jaký typ pneumatiky se jedná) a dalších chemikálií a její funkce je rovněž chránit vnitřní část pneumatiky proti stárnutí, ozonovému napadání, abrazi a praskání (viz obrázek č.13). Na tomto obrázku vidíme klasický příklad bočnice pneumatiky z nenasyceného polymeru, jenž podléhá velmi snadno degradaci vlivem ozonu. Na ozón jsou zejména citlivé gumové komponenty, které jsou vystaveny mechanickému namáhání a mohou se v nich vytvářet trhlinky. Při vyšších koncentracích O_3 pak dochází k dalšímu křehnutí, které může vést až k úplnému rozkladu materiálu. V praxi se pro snížení rychlosti stárnutí kaučuku, způsobené působením ozónu, vzdušného kyslíku a dynamickým namáháním, při výrobě přidávají antidegradanty.



Obrázek 13 - Trhliny vzniklé dlouhodobým působením ozónu [24]

Konstrukce a materiálové složení bočnice prošlo hlubokým vývojem zvláště od zavedení radiálních pneumatik. Dnešní pneumatiky jsou lehčí, mají větší šířku běhounu a nižší profilové číslo, aby vyhovely novým, často konfliktním požadavkům na pneumatiku jako např.:

- trakční vlastnosti za nejrůznějších podmínek
- nízký valivý odpor
- vysoká životnost
- odolnost proti oděru

Je velmi důležité, aby si bočnice zachovala své dobré a funkční vlastnosti po celou dobu životnosti pneumatiky, včetně možnosti jejího protektorování (což v případě nákladních pneu se provádí často i vícekrát). V případě protektorování je stav bočnice (a kostry) zcela rozhodujícím faktorem.[32]

5.3 Mechanismus působení ozonu.

Ozonové napadání a tvorba trhlin na povrchu bočnice je (vedle mechanického poškození) rozhodujícím faktorem určujícím životnost bočnice – a tím celé pneumatiky.

Na obrázku grafu č. 14 vidíme časovou závislost destrukce pryže na koncentraci ozonu. „Časová závislost byla měřena při namáhání, při kterém dochází k nejrychlejšímu rozpadu pryže (1,2 násobku prodloužení). Z provedených měření bylo zjištěno, že rychlost destrukce pryže je přímoúměrná koncentraci ozonu. Čím vyšší koncentrace ozonu, tím rychleji dochází k rozpadu pryže.“[15]



Obrázek č. 14 - Graf časové závislosti destrukce pryže na koncentraci ozonu.[15]

Přírodní kaučuk, stejně jako syntetické kaučuky obsahující nenasycené dvojně vazby jsou v nechráněném stavu rychle napadány ozonem, zvláště jsou-li pod napětím, za tvorby trhlin, které jsou kolmé ke směru napětí (na rozdíl od stárnutí působením kyslíku). Rychlost růstu trhlin se zvyšuje, je-li překročena kritická mez tahového napětí – tj. kolem 10%. Trhliny vznikají pouze na povrchu a nepronikají hluboko do masy výrobku, zvláště v případě silnostěnných, masivních výrobků jako např. pružná uložení mostních konstrukcí (na bázi převážně přírodního kaučuku). [32,19]

Mechanismus ozonace byl důkladně popsán a ověřen mnoha měřeními pomocí ozonolýzy. Je to složitý proces, který v konečné fázi vede ke tvorbě křehkých ozonidů na povrchu vulkanizátu, které pak pod tahovým napětím snadno praskají, za tvorby trhlin. Rychlost růstu je přímo úměrná koncentraci ozonu, zatímco hustota trhlin roste se vzrůstajícím napětím. [32]

5.4 Způsoby ochrany proti působení ozonu.

Bočnice pneumatiky je typickým příkladem výrobku, kde je požadována ochrana proti ozonu jak za statických, tak i dynamických podmínek.

Ochranu můžeme rozdělit na :

- Chemická ochrana pomocí chemických látek – antiozonantů, (typicky parafenylen diaminů), které reagují s ozonem.

- Fyzikální ochrana – použití látek – ochranných vosků, které vytvoří fyzikální bariéru na povrchu pryže, která brání proti napadení ozonem.
- Zavedením polymeru odolného proti ozonu do matrice směsi. [32, 33, 49]

5.5 Pneumatika s řízenou odolností vůči tvorbě povrchových defektů

Používání kombinace antiozonantů a vosků vede k ochraně pneumatik proti působení ozonu za statických i dynamických podmínek.

Ovšem migrace těchto ochranných látek na povrch pryže, kde vytváří ochranný film sebou nese i nežádoucí jev – zbarvování povrchu bočnice. Přesněji řečeno kombinace antioxidantů a antiozonantů má za následek variabilní zbarvení povrchu a to do žluta až do hněda.

Navíc vosky používané k ochraně povrchu vytváří na povrchu bočnice film, který způsobuje zblednutí až zešednutí povrchu.

Zbarvování a změny barev jsou problémem z marketingového hlediska, protože vzhled pneumatiky ovlivňuje rozhodování zákazníka při nákupu pneumatiky.

Existuje řada patentů pokoušejících se potlačit nežádoucí zbarvování za použití různých chemikálií jako např.: 5 – 10 dsk polyetylenoxidu, 3 - 10 dsk polyetylen glykolu o molekulové hmotnosti 1000 - 4000 s použitím standardních antioxidantů/antiozonantů a bez vosků (nebo s použitím maximálně do 0,5 dsk vosků).

Další metodou jak ochránit bočnici proti ozonu a přitom zabránit nežádoucímu zbarvování a výkvětu je používání směs ikopolymerů, z nichž jeden je ozonuvzdorný (typicky EPDM/halobutyl), což umožňuje maximálně zredukovat dávkování vosků a antidegradantů na únosnou míru. [50]

6. VOSKY

6.1 Úloha ropných vosků při ochraně pryže

Ropné vosky slouží k ochraně elastomerů s dvojnými vazbami před destruktivním působením ozonu. Mechanismus jakým tyto ropné uhlovodíky plní svoji ochrannou roli může být

sledován díky moderním analytickým metodám (např. vysokoteplotní plynová chromatografie).[30, 48]



Obrázek 15 - Přístroj Flex GC Autosampler [48]

Při absenci jakýchkoliv ochranných systémů vulkanizovaný elastomer absorbuje ozon. V relaxovaném stavu bez jakéhokoliv předpětí či deformace vulkanizátu ozon atakuje pouze dvojné vazby na jeho povrchu za tvorby křehkých ozonidů. Absorpce ozonu je omezena pouze na povrchovou vrstvu. Při napětí se absorpce stává kontinuální za tvorby povrchových trhlin a při překročení jisté kritické, mezní koncentrace růst trhlin pokračuje konstantní rychlostí, která je proporcionální koncentraci ozonu.

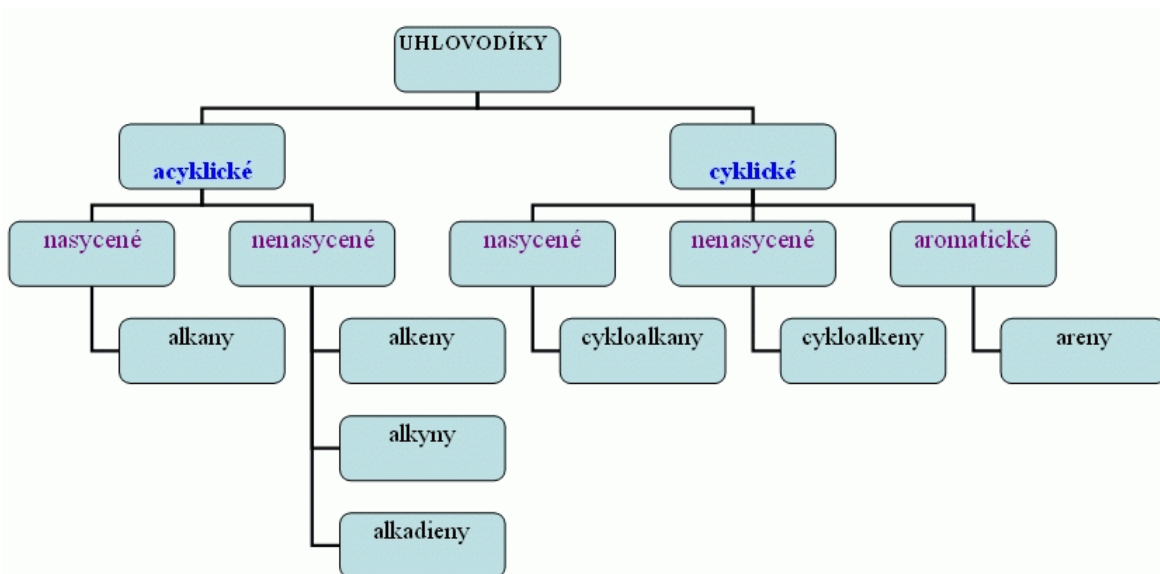
Vosky fungují tak, že migrují z pryžové matrice na povrch vulkanizátu a zde tvoří inertní, tenký nekrystalický adhezní pružný film, který funguje jako fyzikální bariéra proti plynému ozonu a tak zabraňuje reakcím zmíněným výše.

Je prokázáno pro daný typ vosku použitého tímto způsobem, že tloušťka, charakter, chemické složení takového filmu a ve skutečnosti i jeho vzhledové vlastnosti záleží ve velké míře na teplotě povrchu vulkanizátu. [30, 55]

Detailní znalost složení vosku a vliv teploty na jeho aktivitu umožňuje smíchávání vosků z vhodných ropných surovinových bází s cílem získat produkt s maximální ochranou v širokém teplotním rozsahu a při tom při přijatelných nákladech. [30,51]

6.2 Složení ropných vosků.

Vosky produkované ve světových rafineriích můžeme konvenčně klasifikovat do tří skupin vyráběných z rozdílných frakcí při rafinačním procesu destilace.



Obrázek 16 - Struktura uhlovodíků [59]

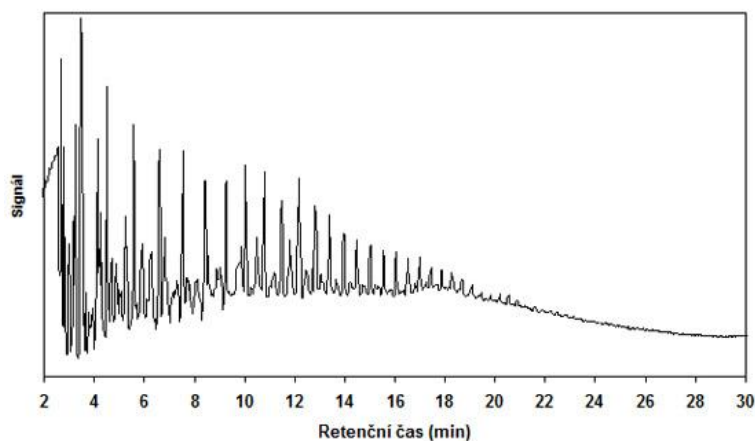
- **První skupina** - nejjednodušší a analyticky nejlépe dokumentované jsou parafiny, neboli destilační vosky, které jsou složeny převážně ze směsi normálních alkanů, parafinických uhlovodíků s generickým složením C_nH_{2n+2} , kde n je počet uhlíkových atomů v rozsahu 18 až 50. Struktura atomů uhlíku je lineární. Takřka striktně lineární struktura umožňuje tvorbu shluků nebo krystalů a tak jsou parafinické vosky charakterizovány jako krystalické.

Zatímco stupeň rozvětvení roste s rostoucí molekulovou hmotností ve škále dostupných parafinických vosků, jen zřídka přesahuje 30 – 35 % celkového složení, ale většinou je mnohem nižší.

- **Druhá skupina** s rostoucí molekulovou hmotností a s dále rostoucím podílem rozvětvených řetězců molekul se nazývá isoalkany. Často také nazývána jako přecho-

dová skupina vosků Počet atomů uhlíku je v rozsahu od 20 do 50+, kde obsah alkanů s rostoucí molekulovou hmotností progresivně klesá z asi 70 % na 30 % celkového obsahu na úkor isoalkanů. Tyto vosky mají velmi omezenou schopnost vytvářet shluky a krystaly.

- **Třetí skupina** jsou mikrokrytalické vosky, s molekulovou hmotností mnohem vyšší, kde n (počet atomů uhlíku) je v rozsahu 30 – 80+. Zde je obsah lineárních uhlovodíků/alkanů velmi nízký od 30 % až k nule. Zbytek jsou převážně rozvětvené uhlovodíky, přičemž komplexita molekul a jejich isomerické permutace rostou s rostoucí molekulovou hmotností. [30, 52, 53, 54]



Obrázek 17 - Chromatogram parafinické ropy [60]

Na chromatogramu parafinické ropy vidíme, že alkaný jsou v ropě přítomny jako kompletní homologická řada. Jednotlivé alkaný vystupují mezi ostatními složkami jako ostré píky a žádný v řadě nechybí. [60]

6.3 Mechanismus migrace vosků.

Informace o složení vosků jsou podstatné pro pochopení ochrany povrchu pryžového výrobku, když je studováno chování vosku ve vulkanizátu.

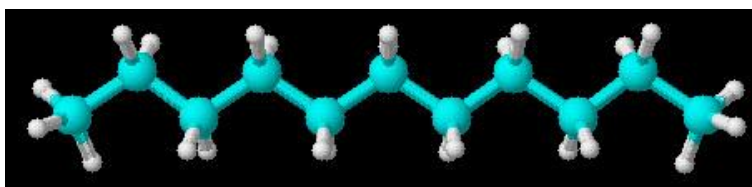
Při vulkanizačních teplotách se vosky rozpouštějí kompletně v pryžové matrici. Jak pryž začíná chladnout tvoří se v matrici přesycený roztok vosků. Koncentrační gradient mezi vnitřkem vulkanizátu a jeho povrchem způsobuje kontinuální migraci molekul vosku na povrch, kde vytváří jednotlý a charakteristický film, fungující jako fyzikální bariéra proti ozonu přítomnému v atmosféře.

Rychlost mobility jakéhokoliv nerozpustného uhlovodíkového vosku z vulkanizátu na povrch bude přímo úměrná komplexnosti jeho molekuly. Nízkomolekulární komponenty na bázi alkanů, jako je parafin budou podstatně mobilnější než alkany s molekulovou hmotností C_{30+} , které převažují ve vyšších parafínech. Tyto zase budou mobilnější nežli uhlovodíky s krátkými bočními řetězci - (isoalkany, atd.).

Vosky s velmi vysokým obsahem alkanů vytváří filmy, které díky svému složení jsou krystalické a v důsledku toho jsou relativně pórovité vůči pronikání plynu. Narušení molekulární pravidelnosti krystalického filmu pomocí přítomnosti malého množství rozvětvených uhlovodíků, který se "vmísí" mezi alkany dá vzniknout amorfnímu filmu o vysoké hustotě a maximální nepropustnosti pro plné – v našem případě protiozonové penetraci.

Komplexní, hmotné, rozvětvené komponenty mikrokrytalických vosků podle toho migrují na povrch tak pomalu, že samy poskytují minimální/zanedbatelnou ochranu. Tyto typy vosků se nikdy nepoužívají samostatně ani jako převažující složka směsných produktů. Pouze v některých komerčních produktech jsou používány v malých koncentracích, aby poskytovaly, alespoň se tak věří, ochranu po ultradlouhou dobu. Někdy se také používají jako procesní, zpracovatelská přísada.

Skutečný uhlovodíkový film na povrchu musí být amorfní, ne krystalický, tak aby poskytoval minimum porosity proti ozonové penetraci, ale toto nemá vliv na používání mikrokrytalických vosků a je dosaženo jednoduše prostým přidáním několika procent nízkomolekulárních, mírně rozvětvených uhlovodíků z přechodové skupiny vosků isoalkanů, které mají reálné migrační rychlosti a přitom jsou schopné rozbít pravidelné shluky/krytaly parafinické složky alkanů.



Obrázek 18 - Cik-cak struktura alkanů (atomový model undekanu) [60]

Takže efektivní, správně navržené, cenově zajímavé ochranné vosky jsou v základu parafíny s malou, ale životně důležitou složkou rozvětvených podílů, mající požadované migrační vlastnosti. [51, 55]



Obrázek 19 - Schéma ukládání molekul vyšších alkanů při krystalizaci a mikrografie šupiny parafínu [60]

6.4 Vliv teploty na migraci vosku a výkvět.

Skutečné složení vosku, stejně jako jeho množství jsou ovlivněny okolní teplotou.

V úvahu musí být vzaty 3 faktory:

- **Rychlost** ozonového napadání dvojných vazeb roste s teplotou až do 50 - 55 °C, kde se ozon sám začíná rozpadat na neškodný kyslík. Dále existuje prahová teplota pod kterou, je aktivační energie příliš nízká na to, aby proběhla chemická reakce mezi ozonem a dvojnou vazbou polymeru za tvorby křehkých ozonidů. Tato teplota je někde kolem -5 °C. Každá komponenta uhlovodíkového vosku migruje svou vlastní, specifickou rychlostí, řízenou její vlastní molekulovou hmotností, komplexitou, délkou řetězce a stupněm větvení s efektem, který byl popsán výše. Pro jakýkoliv uhlovodík platí, že rychlost migrace roste s teplotou.

Aby uhlovodíková molekula mohla sloužit jako ochrana povrchu pryže, musí být přítomna na jeho povrchu, nikoliv zabudovaná v pryžové matici, tzn., že musí být nerozpustná v pryži v tom určitém čase.

- **Rozpustnost** jakéhokoliv uhlovodíku v jakékoliv pryži roste s teplotou. To znamená, že čím je jednodušší molekula (řetězec je kratší a lineárnější) – tím více bude rozpustný při dané teplotě. Z toho vyplývá, že složení voskového filmu na povrchu pryže se bude měnit v závislosti na teplotě:
- **Teplota** kolem 0 °C – teplota, při které pouze uhlovodíky s nízkým počtem atomů uhlíku budou mít dostatečnou rychlost migrace, aby se mohly objevit na povrchu pryže rozumnou rychlostí.

Při teplotě 40 °C a výše tyto nízkomolekulární lineární frakce budou zcela rozpustné v pryžové matrici a jejich místo na povrchu pryže zaujmou vyšší uhlovodíky např. s počtem uhlíků C30+. S kolísáním teploty dochází i ke konstantnímu kolísání chemického složení filmu na povrchu v závislosti na procesu resorpce vosku dovnitř pryže a naopak jak dochází k redesorpci na povrchu pryže.

U bočnice pneumatiky, se pak ochranný film na bočnici konstantně mění v závislosti na dynamickém namáhání, kdy téměř mizí jak se pneumatika zahřívá na provozní teplotu a kdy se znovuobjevuje na povrchu jak pneumatika chladne při stání.

Složení vosku, který se objevuje za specifických podmínek může být realizováno celkem jednoduše extrakcí rozpouštědly z povrchu pryže, následovanou analýzou pomocí plynové chromatografie koncentrovaného vzorku. [30,55]

6.5 Návrh složení vosku pro ochranu pro určitý teplotní rozsah.

Závislost složení filmu na teplotě, je velmi důležitá při vývoji ochranného vosku tak, aby poskytl ochranu po celou dobu životnosti např. automobilové pneumatiky.

Jestliže nejběžnější typ parafinu – 60/2 je zamíchán do gumárenské směsi a rozdílné částivulkanizátu (typicky pneumatika), jsou namáhány je možné testování proti působení ozonu při rozdílných teplotách:

- **Pokožová teplota (20 – 23 °C)** - sensitivita vůči ozonu je nejnižší a tudíž napadení ozonem je málo pravděpodobné, protože podmínky pro migraci velkého množství vosku jsou optimální. Při vyšších teplotách vyšší rychlost migrace uhlovodíku a tím i rychlost tvorby ochranného filmu je převážena částečně vyšší aktivitou ozonu, ale mnohem více resorpcí uhlovodíkových frakcí s nízkým počtem uhlíku. Takže, při teplotách 45 – 50 °C zde existuje oblast maximální sensitivity a tedy i maximální pravděpodobnosti napadení ozonem, způsobené nedostatkem nerozpustného uhlovodíku přítomného v běžném parafinickém vosku, který by byl schopen vytvořit adekvátní film na povrchu. [30]

Při ještě vyšších teplotách se ozon sám rozpadá na kyslík, takže křivka citlivosti vykazuje dramatický trend pádu dolů pod 50 °C.

- **Teplota kolem 0 °C** - mobilita veškerého vosku klesá a začíná napadání ozonem, dříve než se vytvoří ochranný film. Tvorba krystalického filmu, tvořeného alkany s nejnižším počtem atomů uhlíku přítomných v tomto běžném parafinickém vosku rezultuje ve film, který je velmi pórovitý a usnadňuje napadení ozonem. Nižší aktivita ozonu - při této nízké teplotě nemůže kompenzovat nárůst napadení ozonem a tak můžeme nalézt na křivce senzitivity druhé maximum a lze očekávat skutečný pokles odolnosti vůči ozonu v této teplotní zóně. [30]
- **Ještě nižší teploty < 0 °C** - rychlost chemické reakce ozonu s dvojnými vazbami snižuje prahovou deformaci, takže i přes kompletní absenci výkvětu vosku známky napadení ozonem mizí. Tyto oblasti maximální senzitivity a tedy i maximálního napadání ozonem mohou být redukovány, nebo dokonce eliminovány, nebo může být zvýšena prahová deformace náhradou použitého jednoduchého vosku, směsí vosků bohatých na alkany a isoalkany (ne normální), poskytující migrační maxima při – nebo v okolí kritických teplot. [30]

Vosk navržený a vyvinutý tak, aby poskytoval ochranu v obou kritických teplotních oblastech může být tzv. „vosk s platem“, nebo vosk se dvěma píky a velké množství vosku bude zcela zřejmě zapotřebí pro poskytování ochrany srovnatelné s ochranou menšího množství toho přidaného vosku k ochraně specifické teplotní oblasti.

Ochrana při nízkých teplotách je technicky mnohem složitější, než při vysokých teplotách a ozonové testování za nízkých teplot je důležitý požadavek technologie výroby pneumatik.

Rutinní testování v teplotním rozsahu 20 – 30 °C je stále nejběžnější, i když senzitivita k ozonu v této teplotní oblasti je nejnižší a adekvátní ochrana zde zajištěná neposkytuje žádnou záruku, že stejná ochrana bude zajištěna i v případě, že systém bude testován při 0 °C, nebo při 45 °C. [30]

6.6 Ochrana pomocí chemických aditiv – antiozonantů

V praxi je nezbytné používat vhodné vosky v kombinaci s chemickými antiozonanty.

Tyto vybrané kombinace poskytují větší ochranu jak za statických, tak i za dynamických podmínek, než zvýšená množství kteréhokoliv přípravku samotného. Tento synergický efekt byl detailně studován a je důležité věnovat pozornost volbě správné směsi chemic-

kých antiozonatů pro specifickou aplikaci a specifické gumárenské směsi, jaká byla věnována při volbě optimálního systému směsi vosků. [30]

Největší a nejdůležitější skupinou ochranných prostředků jsou substituované para-fenyldiaminy. Používání ve větším měřítku, brání jejich negativní efekt – silné kontaktní zbarvování. I přesto jsou stále velmi významnou komponentou směsí pro výroby automobilových pneumatik. [30]

Ve srovnání s vosky jsou parafenyldiaminy velmi drahé. Je často složité navrhnout účinný a při tom ekonomicky únosný systém kombinace vosků apod. Obvykle poměr 1 - 1,5 dílu PPD ke 2-3 dílům vosků poskytuje nejlepší poměr mezi ochranou a cenou systému. [24, 30, 33, 56]

6.7 Testování odolnosti ochranných systémů proti působení ozonu

Standardní metody testování odolnosti proti působení ozonu jsou např. ASTM D1149, DIN 53509, BS 903, GOST 6949 atd. Ovšem tyto byly vyvinuty před tím než byl mechanismus ochrany pomocí vosků objasněn a k jejich revizi se nikdy nepřistoupilo. Důsledkem toho je, že zkoušení může vést k matoucím a často dokonce nesprávným výsledkům.

Všechny tyto metody se odkazují na testovací teploty mezi 23 – 30 °C, tedy na teplotní oblast, kde napadání ozonem je nejméně pravděpodobné. Některé návrhy studují testování při vyšších teplotách např. 40 °C, avšak před skutečnou expozicí v ozonu je vzorek kondicionován při pokojové teplotě po dlouhou dobu (24 – 72 hod dle různých norem). Tato doba je příliš dlouhá pro měření rychlosti tvorby ochranného filmu. Takže zatím co je vzorek kondicionován při pokojové teplotě a při tom testován při 40 °C, redistribuce uhlovdíků na povrchu a rychlost migrace je silně závislá na specifických laboratorních podmínkách. Takže pracujeme standardní testovací metodou za nestandardních podmínek.

Bude tedy relevantnější testovat vzorek v ozonu při 0 °C a při 40 °C – tedy při kritických teplotách. Při tomto testování ovšem předpětí a kondicionace čerstvě připravených vzorků se musí provádět při testovací teplotě a ne při pokojové teplotě.

V praxi bočnice pneumatiky, která je odírána, poškrábána a čištěna při 0 °C, budeme spoléhat na okamžitou ochranu ochrannými prostředky (jak antiozonanty tak i vosky), schopnými co nejrychleji nahradit poničený ochranný film při této teplotě – tedy při 0 °C.

Takže příprava vzorku i jeho kondicionování by mělo probíhat při 0 °C a po různé doby od 0 až po několik hodin, či více. Výsledky získané přípravou vzorků tímto způsobem poskytnou praktické, přesvědčivé a reprodukovatelné výsledky odpovídající skutečným podmínkám v praktické aplikaci. [30, 57]

1.

7. ZÁVĚR

Vykvétání je většinou studováno jen jako jeden z řady dalších negativních jevů, které mohou doprovázet použití dané chemikálie a jímž je třeba zabránit.

Jediným vhodným přístupem k řešení problému nežádoucího vykvétání je jeho potlačení prostřednictvím změny složení kaučukové směsi.

U námi sledovaného problému vykvétání vosků je řízený výkvět požadovanou vlastností. Jediným faktorem řídícím chování gumárenského vosku je jeho chemické složení. To je definováno dvěma parametry:

- distribuce atomů uhlíku
- poměr mezi linearitou řetězce a jeho větvením.

Vosk poskytuje účinnou ochranu za statických podmínek a při napětí, které nepřesáhne 30 %. Nad tuto kritickou mez při napětí, prolamování a protahování vosk popraská a vzniklými trhlinami okamžitě proniká ozon s následnou tvorbou hlubokých trhlín, které mohou vést až k destrukci výrobku.

Byl jasně prokázán synergismus působení vosků a antiozonantů. Toto bylo vysvětleno jednak schopností antiozonantů zvyšovat tloušťku vykvetlého vosku a tím vytvářet kontinuálnější film, jakož i naopak jakýmsi nosným efektem vosku, který napomáhá rychlejší migraci antiozonantu na povrch. Z tohoto důvodu musí být vosky kombinovány s antiozonanty nebo antioxidanty, aby byl zajištěn kvalitní vzhled povrchu a ochrana jak za statických, tak za dynamických podmínek po celou dobu životnosti pryžového výrobku.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MALÁČ, J.: Gumárenská technologie.
- [2] RULFOVÁ, D.: Výkvět gumárenských chemikálií (situační zpráva), předkládá ITC Zlín a.s., květen 2012
- [3] DICK J. S.: Rubber World, 234, 2006, č. 5,
- [4] DICK J. S.: Gumárenské listy , 12, 2008, č. 2
- [5] BAUMAN, J. T.: Introduction. Fatigue, stress, and strain of rubber components a guide for design engineers. Munich: Hanser Publications, 2008
- [6] MAHEL, J.: Lepivost tkaniny nánosované vrstvou gumárenské směsi Brno: 2013, Fakulta chemická, Diplomová práce
- [7] <http://www.n-i-s.cz/cz/ze-stromu-a-drevni-hmoty/page/445/>
- [8] http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/Kaucuky_final.pdf
- [9] <http://www.mn-kk.freepage.cz/nova-stranka-155756/>,
- [10] Britanica I : Butadiene Rubber (synthetic Rubber).Encyklopedia Britannica online . London:Encyklopedia Britannica, 2004
- [11] DUCHÁČEK, V.: Polymery – výroba, vlastnosti zpracování, použití, Praha 2006, ISBN 80-7080-6176
- [12] ORLÍK, I.: Gumárenské chemikálie. Bratislava: ALFA, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1979.
- [13] DUCHÁČEK, V., HRDLIČKA, Z.: Gumárenské suroviny a jejich zpracování, 1.vyd. Praha: VŠCHT ISBN 978-80-7080-713-2.
- [14] BARLOW, F.W.: Elastomers Styrene – Butadiene Rubber: Rubber Compounding principl. Materials and techniques. N. Yozk, M. Dekker, 1988
- [15] PÍZA, T.: Zkušební komora pro ozonovou degradaci pneumatic Brno: 2008 Fakulta strojního inženýrství Diplomová práce
https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=6172
- [16] KUSÁ G.: Výroba a spracovanie kaučukov a gummy, Bratislava: STU, 2010, Edícia vysokoškolských učebníc.ISBN 978-80-227-3324-3.
- [17] FRANCIS, B.: Flexsys Asia Pacific 17/2/2006,
<http://www.scribd.com/doc/54859582/Blooming-Bob-Francis#scribd>
- [18] HAWKINS, W. L.: Polymer stabilisation . New York, Wiley – Interscience 1972
- [19] DOČKAL, KOVANDA, HRUBEC,: Pneumatiky, Vydavatelství ČVUT, Praha 1998, ISBN 80-01-01882-2.
- [20] <http://www.pneu-asistent.cz/Konstrukce-funkce-a-vyroba-pneumatiky.html>
- [21] DICK J. S. – ANNICELLI, R. A.: Rubber technology : Compounding and testing for performance. Hanser Verlag. München 2009
- [22] HO, K.P.: Understanding bloom. Prim. Shah Alan 2009
- [23] DOLEŽEL B.: Odolnost plastů a pryží. Státní technické nakladatelství, Praha 1981
- [24] https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=49227

- [25] O'ROURKE, S.: The characterization and causes of bloom, Blue Ridge Rubber Group 2002
- [26] WENG, S. S. – MUN, S. S. – CHEONG, S. Y. – KWONG, L.A.: Bloom and pseudo bloom. Sinrubtech 2000
- [27] UHN, R.: Bloom and frosting. 1758 Meeting RD ACS Akron 2009
- [28] UHN, R., PATTON, D.: Rubber World, 242, 2010, č.1
- [29] MACHO, V. – OLŠOVSKÝ, M. – ŠTUBŇA, M. – MICHALEK, J.: Porovnanie spracovateľských vlastností gumárenských zmesí s využitím cyklooktámernej a kopolymernej siry a fyzikálno – mechanické vlastnosti vulkanizátov. SRC2004, Púchov 2004
- [30] DAVIES A., SIMSD.: Weathering of Polymers, Elsevier Applied Science Publ. London 1983
- [31] Advex Instruments - See System. (n.d.). *Advex Instruments - See System*. Retrieved March 9, 2014, from <http://www.advex-instruments.cz/>
- [32] ADHIKARY, A. MUKHOPADHYAY, R: Rubber World, 230, 2004, č. 6
- [33] SCOTT, G.: Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilization. Essex: Elsevier S.P., 1990
- [34] OHM R.: The Vanderbilt Rubber Handbook, 13th edn, p. 54. R. T. Vanderbilt Company, Norwalk, CT, USA (1990).
- [35] <http://www.overlack.in.ua/files/1291886065.pdf>
- [36] EHRENSTEIN, G. W., & RIEDEL, G.: Thermogravimetry (TG). Thermal analysis of plastics: theory and practice. Munich: Hanser. ISBN-13: 978-1569903629, 2004
- [37] plasticseurope.org
- [38] http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-94-010-1015-3_148
- [39] Sovereign Chemical Company Okerin 7666H Wax Pellets, Document Number: SCCF4.2.3-2.A
- [40] ATR. (n.d.). *ATR*. Retrieved March 15, 2014
- [41] http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir_teorie.htm
- [42] KENDALL F. and PHILLIPS W. M. *Analyst*, 1950, 75, 74-76. DOI: 10.1039/AN9507500074.
- [43] KENDALL F. and PHILLIPS W. M. *Analyst*: Estimation of the thickness of wax "bloom" on vulcanised rubbers
- [44] <http://www.camaro5.com/forums/showthread.php?t=365467>
- [45] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Pneumatika>
- [46] <http://www.pneu-asistent.cz/Konstrukce-funkce-a-vyroba-pneumatiky.html>

- [47] <http://encyklopedie.seznam.cz/?q=pneumatika>
- [48] <http://www.labicom.cz/plynova-chromatografie-gc-8/>
- [49] MECHL, MUŠINSKÝ a kol.: Gumárenská technologie v Barum Continental spol. s.r.o., COP Zlín, Zlín 2011. 97s. ISBN: 978-80-905002-2-8
- [50] Patent WO 2010124977A1,
<http://www.google.co.in/patents/WO2010124977A1?cl=en>
- [51] POSPÍŠIL, J.: Antioxidanty, 1. Vydání Praha : Academia
- [52] HOFFMAN: Rubber Technology handbook
- [53] <http://www.petroleum.cz/vyroby/parafiny.aspx>
- [54] http://cs.swewe.net/word_show.htm/?85169_2&Parafinov%C3%BD_olej
- [55] TORREGROSA-COQUE R., ÁLVAREZ-GARCÍA A., MARTINEZ J.: Migration of paraffin wax to sulfur vulcanized styrene–butadiene rubber (sbr) surface: effect of temperature, **doi:** 10,1163 / 016942411x580027
- [56] SALAMONE, J.,C.: Concise polymeric materials encyklopedia, <https://books.google.cz/books?isbn=084932226X>
- [57] MLEZIVA J., ŠŇUPÁREK J.: Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití, Sobotáles Praha, 2000
- [58] DOLEŽEL, B.:Koroze plastických hmot a pryže . 1 vyd. Praha SNTL, 1960
- [59] <http://vyukovematerialy.cz/chemie/rocnik9/foto/ulovodiky.gif>
- [60] <http://www.petroleum.cz/ropa/n-alkany.aspx>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

dsk	díly na sto dílů kaučuku
phr	parts per hundred rubber - viz dsk
BR	butadienový kaučuk
IR	izoprenový kaučuk
SBR	butadien- styrenový kaučuk
NR	přírodní kaučuk
EPDM	etylen-propylenový kaučuk
SEM	Scanning Elektron Mikroskopy
UV	ultrafialové
ppm	Parts per milion - částic na jeden milion
MgO	oxid hořečnatý
CH ₃ COONa	octan sodný
PPD	parafenylendiamin

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 Chemický vzorec přírodního kaučuku
- Obr. 2 Sběr přírodního kaučuku
- Obr. 3 Chemický vzorec butadienového kaučuku
- Obr. 4 Chemický vzorec styrenbutadienového kaučuku
- Obr. 5 Jednoduchý test pro identifikaci typu vykvétání
- Obr. 6 Princip infračervené spektroskopie s vícenásobným vnitřním odrazem
- Obr. 7 Elektromagnetické spektrum
- Obr. 8 Ukázka IR spektra
- Obr. 9 Analogový typ SEM
- Obr. 10 Digitální typ SEM
- Obr. 11 Graf materiálového složení pneumatiky
- Obr. 12 Pneumatika pro osobní automobily
- Obr. 13 Trhliny vzniklé dlouhodobým působením ozónu
- Obr. 14 Graf časové závislosti destrukce pryže na koncentraci ozonu
- Obr. 15 Přístroj Flex GC Autosampler
- Obr. 16 Struktura uhlovodíků
- Obr. 17 Chromatogram parafinické ropy
- Obr. 18 Cik-cak struktura alkanů (atomový model undekanu)
- Obr. 19 Schéma ukládání molekul vyšších alkanů při krystalizaci a mikrografie šupiny parafinu

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Složení kaučukové směsi v disk

Tab. 2 Jednoduchý test pro identifikaci typu vykvétání