



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

# VLIV TEMPERACE A PODMÍNEK SKLADOVÁNÍ PRYŽOVÝCH DÍLŮ NA VÝSLEDNOU SOUDRŽNOST SPOJE

ON THE EFFECT OF TEMPERING AND STORAGE CONDITIONS OF RUBBER PARTS ON FINAL  
JOINT COHESION

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ingrid Jílková

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Miroslav Píška, CSc.

BRNO 2020

## Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav strojírenské technologie
Studentka:	<b>Ingrid Jílková</b>
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	<b>prof. Ing. Miroslav Piška, CSc.</b>
Akademický rok:	2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

### **Vliv teploty a podmínek skladování pryžových dílů na výslednou soudržnost spoje**

#### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Analýza základních gumárenských směsí, jejich fyzikálních, chemických a mechanických vlastností, vlivu teploty a podmínek skladování pryžových dílů na výslednou soudržnost spoje s kovem.

#### **Cíle bakalářské práce:**

Po analýze současného stavu poznání dané problematiky v aplikaci na konkrétní výrobek navržení a ověření vhodných technologických režimů pro vytvoření kvalitního spoje technické pryže s kovem.

#### **Seznam doporučené literatury:**

FERRY, J. D. Viscoelastic properties of polymers. Viscoelastic properties of polymers, 672 p. John Wiley & Sons, Incorporated. 1980. ISBN: 9780471048947.

LIU, Q., SHI, W., CHEN, Z., LI, K., LIU, H., LI, S. Rubber accelerated ageing life prediction by Peck model considering initial hardness influence. Polymer Testing, 80, art. no. 106132. Elsevier Ltd. 2019. ISSN: 01429418.

LUO, K., YOU, G., ZHAO, X., LU, L., WANG, W., WU, S. Synergistic effects of antioxidant and silica on enhancing thermo-oxidative resistance of natural rubber: Insights from experiments and molecular simulations. Materials and Design, 181, art. no. 107944. Elsevier Ltd. 2019. ISSN: 02641275. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107944

JANČAŘÍKOVÁ, M. Testování pryžových těsnících prvků podrobených různým vnějším vlivům. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 70s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radka Bálková, Ph.D.

METELKOVÁ, J. Pokročilé metody vyhodnocování topografie povrchu. Brno. 2014. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. 77 s. 4 příloh. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Miroslav Píška, CSc.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Miroslav Píška, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá analýzou výskytu voskových fází na povrchu technické pryže, používané v automobilovém průmyslu. Teoretická část se zabývá rešerší o složení a výrobě pryže. Je zaměřena na složení gumárenské směsi a vosků. Vysvětluje technické vlastnosti, důvody užití a výhody všech přísad gumárenské směsi. Dále objasňuje podstatu vosku a jeho využití v pryži. Dále objasňuje, jak se pryžová pouzdra skladují a také proč je žádoucí vosk na povrchu pryže identifikovat. Praktická část se zabývá návrhem metodiky identifikace vosku na povrchu pryže. Uvádí porovnání metod možností identifikace vosku a jejich vyhodnocení.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

pryž, vosk, identifikace, spoj, migrace

## **ABSTRACT**

This bachelor's thesis deals with an analysis of waxing phases occurrence on the surface of the technical rubber which is used in the automotive industry. The theoretical part of this thesis deals with a composition and manufacturing of the rubber. It is focused on the composition of rubber compounds and waxes. It explains technical properties, reasons (advantages) of the ingredients in the rubber components. Next, it also clarifies the substance of the wax and its use in relation to rubbers. The theoretical part also clarifies the storage of rubber parts and why is it desirable to identify the wax which is separated on free surfaces of rubber. The practical part deals with a suggestion of the identification methods for the waxes on the surface of rubber. It also presents the comparison of the possibilities of the methods used for the identification of wax and its evaluation.

## **KEYWORDS**

rubber, wax, identification, connection, migration

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

JÍLKOVÁ, Ingrid. *Vliv teploty a podmínek skladování pryžových dílů na výslednou soudržnost spoje*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125390>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Miroslav Píška.

## PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala panu prof. Ing. Miroslavu Píškovi, CSc. za cenné rady a připomínky týkající se vypracování bakalářské práce a také za trpělivý a vstřícný přístup. Děkuji taktéž panu RNDr. Alešovi Muroňovi, Ph.D., řediteli Mubea Engineering Centre v Prostějově, za všestrannou a obětavou podporu.

Tímto děkuji i rodině za podporu během studia.

## PROHLÁŠENÍ AUTORA O PŮVODNOSTI PRÁCE

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci na téma *Vliv temperace a podmínek skladování pryžových dílů na výslednou soudržnost spoje* vypracovala samostatně, pod odborným vedením prof. Ing. Miroslava Píšky, CSc. Současně prohlašuji, že všechny zdroje obrazových a textových informací, ze kterých jsem čerpala, jsou řádně citovány v seznamu použitých zdrojů.

.....  
25.06.2020

.....  
Ingrid Jílková

## OBSAH

1.	ÚVOD .....	8
2.	GUMÁRENSKÁ SMĚS, SKLADBA .....	9
2.1.	ZÁKLADNÍ TERMÍNY .....	9
2.2.	KAUČUKY .....	11
2.2.1.	VLASTNOSTI .....	11
2.2.2.	DRUHY KAUČUKU .....	13
2.2.2.1.	PŘÍRODNÍ KAUČUK (NR) .....	13
2.2.2.2.	SYNTETICKÉ KAUČUKY .....	15
2.3.	VULKANIZAČNÍ ČINIDLA .....	16
2.4.	AKTIVÁTORY .....	16
2.5.	URYCHLOVAČE .....	17
2.6.	PLNIVA .....	17
2.7.	ZMĚKČOVADLA .....	18
2.8.	STABILIZÁTORY (antiozonanty) .....	19
2.9.	PROCES MÍCHÁNÍ SMĚSI .....	20
3.	VOSKY .....	21
3.1	ROZDĚLENÍ VOSKŮ, SLOŽENÍ A CHEMICKÁ STRUKTURA .....	21
3.2	MECHANISMUS MIGRACE VOSKŮ .....	23
3.3	VLIV TEPLoty NA MIGRACI .....	24
4.	IDENTIFIKACE VOSKU NA POVRCHU TECHNICKÉ PRYŽE .....	25
4.1.	SKLADOVÁNÍ PRYŽOVÝCH POUZDER .....	25
4.2.	DŮKAZ LIPIDŮ .....	26
4.2.1.	DŮKAZ POMOCÍ SUDANU III .....	26
4.2.2.	DŮKAZ POMOCÍ METODY MALDI-TOF .....	30
4.2.3.	DŮKAZ POMOCÍ PROFILOVÉHO MĚŘENÍ .....	31
4.2.4.	DŮKAZ POMOCÍ VRYPOVÉ ZKOUŠKY .....	36
4.2.5.	POROVNÁNÍ METOD .....	37
5.	ZÁVĚR .....	39

## 1. ÚVOD

Automobilová výroba tvoří zásadní část výrobního odvětví v České republice. Stabilizátor v autě se řadí mezi pryžo-kovové výrobky, které napomáhají celkovému komfortu v automobilu tím, že zlepšují jak ovladatelnost vozidla, tak i přilnavost na cestě. Usnadňují přejíždění nerovností a vyrovnávají zatížení kol při jízdě. V těchto výrobcích je soudržnost spoje technické pryže s kovem velice důležitá. Obecným problémem je, že se na povrchu technické pryže vylučuje vosk, který zhoršuje spoj s kovovou částí. Tzv. „vykvétání“ vosku je difuzní proces, který tvoří bílý film organických látek na povrchu. Migrace vosku z pryže může mít negativní dopad na kvalitu konečného spoje s kovovým dílem po vulkanizaci. Na druhou stranu tento vosk chrání pryž proti ozonu [1,2].

Bakalářská práce se zabývá tím, jakými metodami lze identifikovat výskyt vosku na povrchu technické pryže pro použití v technické praxi.



## 2. GUMÁRENSKÁ SMĚS, SKLADBA

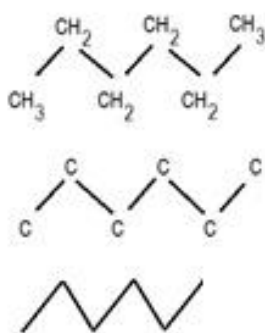
### 2.1. ZÁKLADNÍ TERMÍNY

Jelikož se jedná o interdisciplinární tematiku, je vhodné uvést několik základních termínů, které se budou používat dále v práci.

**Temperace** - je určitý způsob žíhání, při níž se výrobek zahřeje na určitou teplotu a poté ochladí [3].

**Monomer** - je látka obsahující molekuly, které se za vhodných podmínek můžou spojovat v makromolekuly [4].

**Makromolekula** - je velká molekula, která se skládá z mnoha kovalentně vázaných atomů, s relativní molekulovou hmotností větší než 103. Nejjednodušší makromolekuly tvoří lineární řetězce [5,6].



Obr. 1 Příklady zápisů uhlovodíkového lineárního řetězce hexan CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

**Polymer** - je výrazným materiálem gumárenského průmyslu. Polymer je makromolekulární látka složená z velkých molekul, u které se mnohonásobně opakuje jeden nebo více druhů atomů nebo skupin atomů. Má viskoelastické vlastnosti [7,8].

Tab. 1 Dělení polymerů - podle [9].

<b>Polymery</b>		
<b>Elastomery</b>	<b>Plasty</b>	
<b>Kaučuky</b>	<b>Reaktoplasty</b>	<b>Termoplasty</b>

Vulkanizáty uchovávají až 150x více deformační energie než ocel, jelikož jsou elastické až po mnoho procent její deformace. Tam, kde jsou deformace vratné, je materiál elastický v oblasti napětí [10].

**Kopolymerace** - je řetězová chemická reakce, při které se ze dvou nebo více monomerů vytvoří makromolekulární látka tzv. kopolymer [11].

Polymery můžou vznikat polymerací, polykondenzací a polyadící [9].

### **Polymerace**

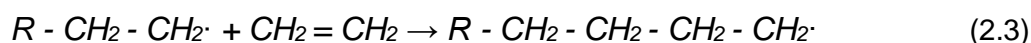
Například polymerace ethylenu ( $n \text{ CH}_2=\text{CH}_2$ ) na polyethylen ( $[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$ ) : při polymeraci reagují nenasycené monomery - obsahující jednu dvojnou nebo trojnou vazbu, výsledkem je vznik polymeru. V průběhu reakce nevzniká vedlejší produkt [12].

Má tři fáze:

iniciace-začátek polymerace, radikály vzniknou rozpadem iniciátoru (radikálová polymerace)



propagace-radikál reaguje s monomerem za prodloužení řetězce



terminace-konec polymerace, spojení dvou řetězců [12].

**Polymerační stupeň** se značí  $P_n$  a určuje, kolik stavebních nebo strukturních jednotek je součástí makromolekuly. Vypočítá se jako poměr molekulové hmotnosti polymeru ( $M_p$ ) a monomeru nebo strukturní jednotky ( $M_m$ ) [13].

Polymerací emulzní, roztokovou, kationtovou a kopolymeraci radikálovou většinou vznikají kaučuky [14].

## 2.2. KAUKYKY

### 2.2.1. VLASTNOSTI

Vulkanizací kaučuku vzniká z plastického kaučuku pružný materiál tzv. pryž. Při vulkanizaci kaučuku se zahříváním se sírou makromolekuly kaučuku zesílují sírnými můstky [12].

Gumárenské směsi se skládají zejména z kaučuku [1]. Jedná se o polymerní přírodní nebo syntetický materiál. Základní vlastností kaučuku je pružnost, což znamená, že je schopen po deformaci zaujmout svůj původní tvar, je to tedy elastomer [1,10]. Kvůli tomu, že se do směsi buď přidají jiné složky nebo se kaučuk úplně nahradí, obvykle jiným typem kaučuku nebo plnivý existuje pojem koncentrace přísad. Toto se v odborné literatuře nazývá *dsk* (díly na sto dílů kaučuku) nebo v angličtině *phr* (*parts per hundred rubber*). Aby se zjednodušilo dávkování nekaučukových přísad, zavedlo se 100 dsk jako základ směsi. Vždy se počítá s tím, že směs obsahuje 100 dsk kaučuku [1,10].

Tab. 2 Složení kaučukové směsi - podle [10].

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
Pomocné přísady	0 - 10

Kaučuková elasticita je jednou z nejdůležitějších vlastností, jež nastává, pokud materiál tvoří ohebné polymerní řetězce. A tyto polymerní řetězce zase tvoří řídkou síť [14]. Existuje také entropická elasticita, což znamená, že kaučuky vykazují ohebnost a odolnost proti oděru. Pokud se lehce „nasíťuje pryž“, tyto vlastnosti se zvýší [9].

**Modul pružnosti tahu tzv. Youngův modul** je poměr napětí a jím vyvolané poměrné deformace [15]:

$$E = \sigma / \varepsilon \quad (2.4),$$

kde :  $E$  – modul pružnosti v tahu, konstanta úměrnosti [Pa]

$\sigma$  – napětí v tahu [Pa]

$\varepsilon$  – poměrná deformace, relativní prodloužení.

Podle Hookova zákona platí, že normálové napětí je přímo úměrné relativnímu prodloužení [16]:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.5)$$

Jelikož

$$\sigma = F/S \quad (2.6)$$

a

$$\varepsilon = \Delta l/l_0 \quad (2.7),$$

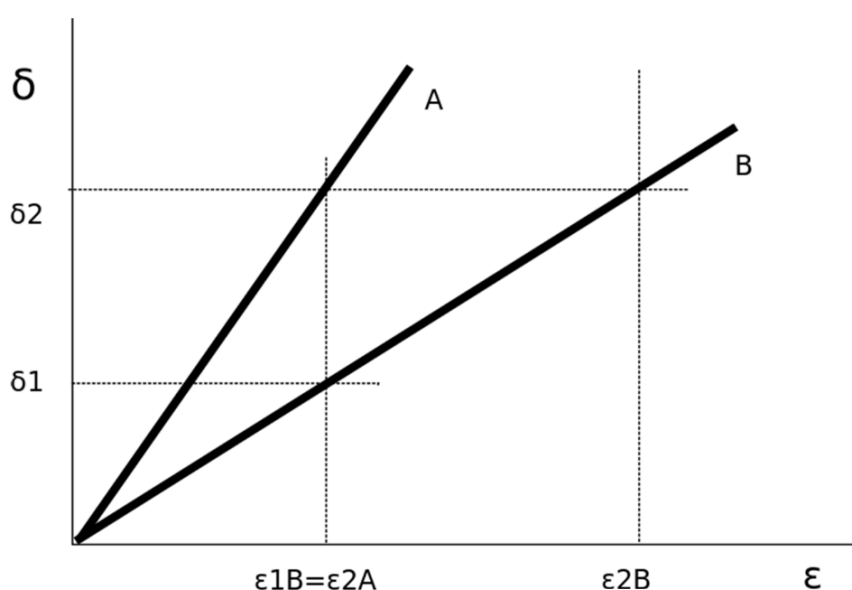
se Hookův zákon může zapsat i ve tvaru

$$\Delta l/l_0 = F/E \cdot S \quad (2.8),$$

kde:  $l$  - délka (mm)

$l_0$  - původní délka

$\Delta l$  - absolutní prodloužení tělesa [16].



Obr. 2 Závislost deformace na napětí pro dva různé materiály [15].

Na obrázku je znázorněno, že pokud se zatěhuje stejnou silou v tahu, tak vykazuje materiál "B" větší deformaci než materiál "A", což znamená, že materiál "A" má větší modul pružnosti v tahu než materiál "B". Čím má materiál větší modul pružnosti, tím má menší deformace. Pro dosažení stejné deformace, označené epsilon, u dvou rozdílně tuhých materiálů, je zapotřebí rozdílného napětí, označeného sigma. Např. pro materiál A je zapotřebí napětí 10MPa, aby se protáhl o 10 cm, zatímco pro materiál B je potřeba napětí 1000Mpa, pro dosažení stejného prodloužení ( $\varepsilon_{1B} = \varepsilon_{2A}$ ) [15,16].

Na pevnost, stabilní tvar a dobré mechanické vlastnosti materiálu má vliv vulkanizace. Proto je podstatné, že tuto vulkanizovatelnost kaučuky mají. Na zpracovatelnost kaučuku má vliv další charakteristika a to viskozita. Čím nižší je molární hmotnost ( $MW$ ), tím je lepší zpracovatelnost. Čím nižší je teplota, tím větší jsou mezimolekulární soudržné síly a viskozita. Důvodem je přiblížení teploty k teplotě skelného přechodu ( $T_g$ ), jež je nejčastěji ve velmi záporných hodnotách [14].

Tab. 3 Hodnoty skelných přechodů vybraných pryží - podle [10,14,17].

Kaučuk	T <sub>g</sub> [°C]
Silikonový kaučuk (QR)	-120
Butadienový kaučuk (BR)	-100
Butylkaučuk (IIR)	-80
Přírodní (NR) a izoprenový kaučuk (IR)	-75
Butadien-styrenový kaučuk (SBR) s 23 % styrenu	-60
Butadien-styrenový kaučuk (SBR) s 53 % styrenu	-14

Pro určitou směs se navrhuje vhodný kaučuk podle určitých parametrů, což je profil jeho vlastností a cena [1,10]. Vlastnosti kaučuků lze občas ovlivnit přísadami, které mohou ovlivnit více vlastností současně, jinak jsou uváděny pro vulkanizované směsi. Odolnost proti tepelnému stárnutí je jedna z hlavních vlastností vulkanizátů [10].

## 2.2.2. DRUHY KAUČUKU

Kaučuky se dělí na přírodní nebo syntetické [10,18,19]. Na konci 15. století bylo poprvé zmíněno o přírodním kaučuku. Z tohoto kaučuku se tehdy vyráběla nepromokavá plátna a obuv. Výroba syntetického kaučuku pochází z 30. let 20. století [14].

### 2.2.2.1. PŘÍRODNÍ KAUČUK (NR)

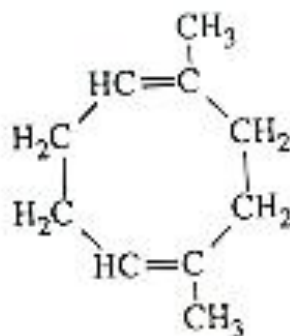
Nejčastěji se produkuje v Thajsku, Indonésii a Malajsii. Získává se z kaučukovníku brazilského (*Hevea brasiliensis*), který stejně jako řada rostlin obsahuje mléčně zbarvenou mizu. Tato míza se nazývá latex tzv. surový kaučuk, jež se čerpá po naříznutí kůry do malých nádobek, které jsou přichyceny ke kmeni stromu. Až se po nějaké době naplní, tak se surový kaučuk neleje do velkých kontejnerů. Poté probíhá filtrace a zbavení zbytků kůry [20].



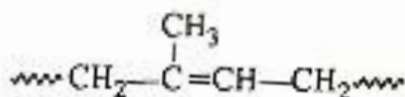
Obr. 3 Kaučukovník brazilský (*Hevea brasiliensis*) [21].

Poté se může připravovat jednotlivými způsoby. Koagulací kyselinou octovou nebo mravenčí, vypráním vodou a vysušením se získá materiál tzv. krepa nebo tzv. *Ribbed Smoked Sheets (RSS)*-přírodní guma přímo z kaučukovníku (*volný překlad*), *Air Dried Sheets (ADS)*- přírodní guma přímo z kaučukovníku vysoušená na vzduchu v uzavřeném prostoru (*volný překlad*), *Technically Specified Rubber* - guma z latexu obohacená o koagulát NR (*volný překlad*). Latex obsahuje zhruba 30% kaučuku, 1% proteinů, 1% lipidů, 1% uhlohydrátů a ostatní stopové prvky [1,10,18].

Přidáním dalších plniv, aditiv a vulkanizací vzniká přírodní kaučuk. NR se vyznačuje tím, že má vyšší lepivost než SBR. Vysoká lepivost se zlepšuje mícháním, a to z důvodu snižování molekulové hmotnosti. Pokud se však míchá příliš dlouho, lepivost bývá velmi nízká [22]. Má velmi dobré vlastnosti. Tyto vlastnosti se odrážejí přímo na výrobcích, jako například u pneumatiky - nízký valivý odpor, vyšší adhezi pneumatiky k mokrému povrchu vozovky, vyšší odolnost proti obrušování [20]. Kvůli vedlejším methylovým skupinám v řetězci přírodního kaučuku má NR velký sklon ke stárnutí, což souvisí se zhoršením vlastností a zhoršením využití produktů [23,24,25].



Obr. 4 Stará reprezentace vzorce cis-1,4-polyisopren = přírodního kaučuku [5].



Obr. 5 Moderní reprezentace vzorce cis-1,4-polyisopren = přírodního kaučuku [5].

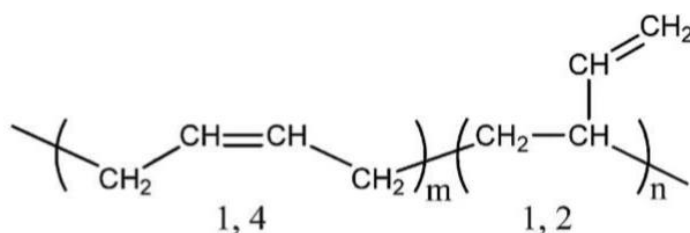
### 2.2.2.2. SYNTETICKÉ KAUČUKY

Syntetické kaučuky jsou výhodné, jelikož jsou poměrně levné, ale zato se dají spotřebovávat ve velkém. Zejména ve vulkanizátech poskytují vysokou pevnost a dobrou odolnost proti oděru, nízkou hysterezi a vysokou odrazovou pružnost [10].

#### Butadienový kaučuk (BR)

Polybutadien vzniká v emulzi (E-BR) i v roztoku z butadienu ve třech různých konfiguracích: cis-1,4 ; trans-1,4 a 1,2 (vinyl). BR se vyznačuje nejnižší teplotou zesklnění. Musí se uschovávat ve speciálně vyztužených kontejnerech, jelikož se při pokojové teplotě vyznačují velkým studeným tokem [10].

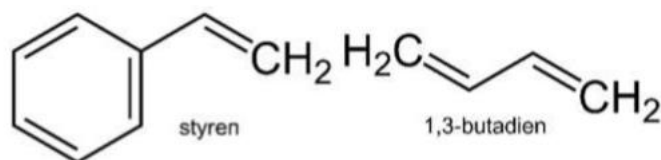
Pokud reaguje s isopropyl asodikarboxylátem (IAD), tak se mu zlepší lepidlost. Jelikož je to nepolární kaučuk, má velmi špatnou přilnavost k PVC. Polybutadien se soli kyseliny akrylové a metakrylové se používá na výrobu pryžových dutinek pro dvoudílné golfové koule [22].



Obr. 6 Vzorec BR [14].

#### Butadien-styrenový kaučuk (SBR)

Vzniká kopolymerací but-1,3-dienu a styrenu, pro zhotovení se používá ropa [10].

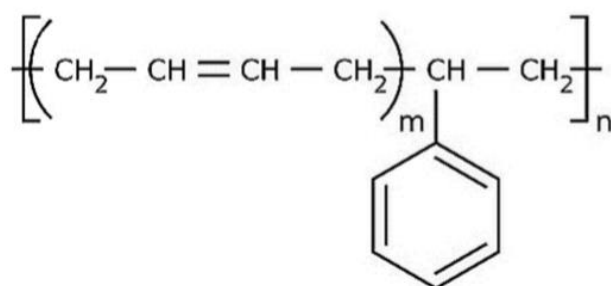


Obr. 7 Styren a butadien [14].

Kaučuk v emulzi (*E-SBR*) má jiný obsah styrenu než v roztoku (*S-SBR*). *E-SBR* obsahují většinou 23,5% styrenu, pokud se ale nejedná o speciální typy SBR, které mají 15 až 40% styrenu. V případě, že obsahují 60 až 80% styrenu, se

jedná o ztužující pryskyřice, které se přidávají do gumárenských směsí. Tyto typy *E-SBR* je možné vyrábět buď za vyšších teplot (*Hot SBR*) nebo za nižších teplot (*Cold SBR*). Přičemž studený SBR je výhodnější než teplý SBR, jelikož poskytuje vulkanizátům lepší odolnost proti oděru a lepší dynamické vlastnosti [10]. U výroby *S-SBR* záleží nejen na obsahu styrenu, ale také na obsahu vinylových skupin. Mají poněkud lepší vlastnosti, avšak horší zpracování. Pneumatikám poskytují vyšší odolnost proti oděru, lepší adhezi k vozovce a nižší tření než *E-SBR* [10].

Vlastnostmi se podobá přírodnímu kaučuku, jelikož je elastický. Také má nízkou povrchovou energii, kterou můžeme zvýšit přidáním různých složek [22]. Využívá se pro výrobu těsnění, pneumatik, podlahovin a podrážek [12].



Obr. 8 Vzorec SBR [14].

Mezi další typy patří chloroprenové kaučuky, silikonové kaučuky, ethylenpropylenové kaučuky a isoprenové kaučuky [14].

### 2.3. VULKANIZAČNÍ ČINIDLA

Nejpoužívanějším vulkanizačním činidlem je síra, která vulkanizuje jak přírodní kaučuk tak i butadien-styrenový kaučuk. Vulkanizace se sírou má výhody, jelikož síra nereaguje s přísadami ve sloučenině kromě urychlovačů a aktivátorů [26].

Pryž se dělí podle obsahu síry na [18] :

- měkkou pryž o největším obsahu 5 dsk síry,
- polotvrdou pryž o obsahu 12 až 25 dsk síry,
- tvrdou pryž o největším obsahu 47 dsk síry.

### 2.4. AKTIVÁTORŮ

Aktivátory se používají kvůli schopnosti zvětšovat koncentraci chemických příčných vazeb, které se vytvoří vulkanizací a tímto zároveň zvětšovat síťovací účinnost vulkanizačního systému. Kdyby se aktivátor nepřidal, dalo by se takového zesílení dosáhnout větším množstvím vulkanizačního činidla. Existují aktivátory vulkanizace sírou a aktivátory peroxidové vulkanizace. Představitelem aktivátorů vulkanizace sírou je oxid zinečnatý, který je nejpůsobivější v přírodních i v syntetických izoprenových kaučucích. Představitelé aktivátorů peroxidové vulkanizace jsou triallylkyanuran (TAC) a triallylizokyanuran (TAIC) [27].



## 2.5. URYCHLOVAČE

Urychlovače se přidávají, aby zvýšili rychlost vulkanizace a síťovací účinnost. Společně s tím také zlepšují odolnost vulkanizátu proti stárnutí, jelikož zmenšují modifikaci řetězce kaučukového uhlovodíku. Kvalitní urychlovače jsou také schopny pozitivně ovlivnit vlastnosti vulkanizátu. Vyznačují se tím, že jsou nejedovaté, nedráždivé, velice bezpečné při zpracování a také ekonomicky výhodné. Urychlovače se dají přidávat i kombinovaně, například kombinace rychlých s pomalými nebo kyselé s bazickými [9].

Tab. 4 Rozdělení urychlovačů do 4 skupin - podle [27].

Urychlovače	Obsah síry	Teplota
Pomalé: guanidiny	3 až 4 dsk	145 až 155 °C
Rychlé: thiazoly a sulfonamidy	1,5 až 3 dsk	135 až 150 °C
Velmi rychlé: thiuramsulfidy	1,0 až 2 dsk	125 až 140 °C
Ultraurychlovače: dithiokarbamáty a xantháty	0,5 až 1,5 dsk	100 až 125 °C

## 2.6. PLNIVA

Aby se snížila cena výrobku, přidají se do směsi plniva. Mají také další doprovodné důsledky jako úprava vlastností směsi a vlastností vulkanizátů. Úpravou vlastností směsi se rozumí zejména snížení elasticity. Úpravou vlastností vulkanizátů se rozumí ztužení, jež docílíme přidáním saze, silika, některých silikátů, pigmentů a pryskyřice. Velikost částic, povrch, sekundární struktura a chemické složení ovlivňují ztužující účinek a působí na chování mezi kaučukem a plnivem [10,18]. Když se přidají plniva, je za následek také, že se díky snížení diferenciálního napětí na rozhraní zlepší přilnavost. Kaučuk je skoro jako lepidlo [22].

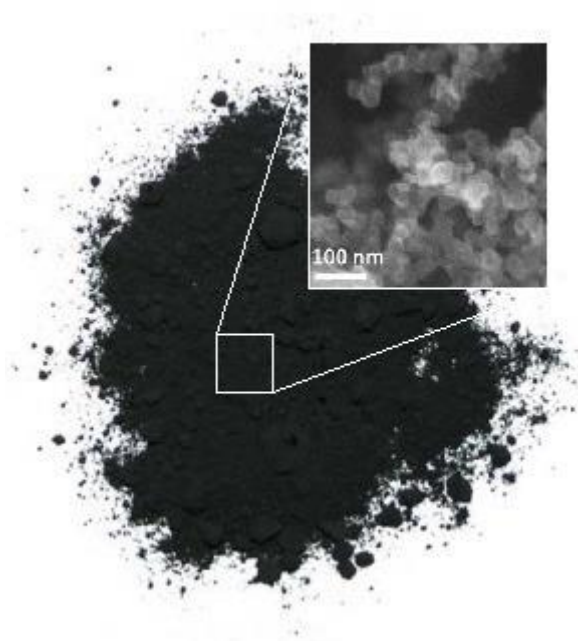
Plniva se dělí podle ztužujících účinků na vlastnosti směsi [9,10]:

- ztužující plniva, jež většinou zvyšují pevnost v tahu, strukturní pevnost, obrušivost a odolnost proti oděru (např. srážená silika, jemné saze, aerosil : je bezvodý oxid křemičitý, ultrasil : je sražený oxid křemičitý – částice o velikosti zhruba 0,01 až 0,1  $\mu\text{m}$ );
- poloztužující plniva, jež většinou zvyšují pevnost v tahu a strukturní pevnost (např. hrubé saze, tvrdý kaolin a srážený  $\text{CaCO}_3$  – částice o velikosti zhruba 0,1 až 1  $\mu\text{m}$ );
- neztužující plniva, jež většinou zlepšují vytlačovatelnost, odolnost proti kyselinám a proti hoření (např. křída, baryt,  $\text{CaCO}_3$ , měkký kaolin, mastek – částice o velikosti zhruba 1 až 10  $\mu\text{m}$ ).

Existují dva druhy plniv - saze a světlá plniva [9]. Saze má černou barvu a je nejpoužívanějším plnivem, což vysvětluje, proč jsou skoro všechny gumárenské výrobky černé [10]. Když se přidají do směsi saze - zlepší nejen fyzikálně mechanické vlastnosti vulkanizátů jako zvýšení tvrdosti a pevnosti v tahu, odolnosti proti trhání a oděruvzdornost, ale i odolnost proti UV-záření, jelikož černá barva na

povrchu absorbuje sluneční záření [10]. Gumárenské saze tvoří 95% až 99% uhlíku, 0,1% až 3,5% kyslíku a 0,3% až 0,6% vodíku [9].

Dělení saze podle způsobu výroby [9]:  
retortové - neúplným spalováním uhlovodíků, druhy: N770, N660, N550, N330, N220, N110;  
termické - tepelným rozkladem uhlovodíků, druhy: N990/99;  
acetylenové - tepelným rozkladem acetylenu, typ: CHEZACARB;  
kanálové - oxidačním rozkladem zemního plynu;  
lampové - nedokonalým spalováním uhlovodíků.



Obr. 9 Lampové saze s detailem - podle [28,29].

Světlá plniva se používají, když je potřeba vyrobit světle zbarvené nebo transparentní výrobky. Tyto plniva se vyskytují i jako přírodní i jako syntetická a dělíme je na aktivní, které mají ztužující účinek a neaktivní, které ho nemají a přidávají se pouze z ekonomických důvodů. Speciální typy oxidu křemičitého mají největší ztužující účinek a kaolin zase žádný ztužující účinek. Ztužující účinek se zvětšuje s rostoucím povrchem [1,9,17,18,30].

## 2.7. ZMĚKČOVADLA

Změkčovadla se do směsi přidávají z právě opačných příčin než plniva a to kvůli snížení tuhosti. Díky tomu se docílí lepší zpracovatelnost u procesů jako například u míchání a válcování. Také se výrazně zlepší elastický charakter směsi [1,9,31]. Další výhodou je snížení ceny, zvýšení plasticity, snížení teplot při zpracování, zvýšení lepivosti, zlepšení odolnosti proti mrazu a snížení teploty zesklenní [1,10,17,31]. Pokud je změkčovadlo mísitelné s kaučukem, má dobrou tepelnou stabilitu a nízkou viskozitu, je považováno za výhodné [1,17,18,30,32]. Mezi nejpoužívanější změkčovadla patří parafin, cerezin, ropné oleje, asfalty, dehty, pryskyřice, kalafuna a smrkový dehet [32].

Změkčovadla se dělí velice těžce, jelikož mají všechny jiné znaky a jsou to většinou sloučeniny. I tak je možnost je rozdělit dle původu, a to na produkty zpracování ropy, produkty zpracování uhlí a uhelných dehtů, produkty zpracování dřeva, přírodní produkty a syntetická změkčovadla. Hlavní změkčovadla z první skupiny zpracování ropy jsou minerální oleje, které jsou levné a snášejí se s mnoha kaučuky, akorát se špatně mísí s polárními kaučuky. Je známo, že polární syntetická změkčovadla se mísí dobře s polárními kaučuky a špatně s kaučuky nepolárními. Z toho vyplývá, že záleží na tom, zda je změkčovadlo příliš polární nebo příliš nepolární pro daný kaučuk. Do této skupiny se také řadí parafiny, což jsou tuhé bezbarvé jehlovité či destičkové útvary. Důvodem užívání parafinů i cerezinů jako tzv. zpracovatelských přísad je, že zvyšují hladkost povrchu válcovaných a vytlačovaných kaučukových směsí. Negativní ale je, že současně zhoršují lepivost směsí. Proti ozonovému stárnutí se zase používají rozvětvené parafiny (mikrovosky) [10,27].

Dále se také do kaučukových směsí ze skupiny produktů zpracování uhlí a uhelných dehtů přidávají pryskyřice, jejichž účelem je zlepšit ztužující účinek, snížit viskozitu a celkově zlepšit zpracovatelnost směsí. Zejména se ale používají, aby zlepšily adhezi směsi [10].



Obr. 10 Pryskyřice [33].

## 2.8. STABILIZÁTORY (antiozonanty)

Antiozonanty jsou organické sloučeniny a přidávají se díky tomu, že chrání materiál před degradací ozonem [34]. Tím, že antiozonanty reagují s ozonem na povrchu, ozon nepronikne do materiálu. Co se týče volby antiozonantu, musí se rozlišovat použití antiozonantů do staticky a dynamicky namáhaných výrobků [10].

Pro staticky namáhané výrobky je nejlepší využít vosky, jelikož mají tendenci migrovat na povrch vulkanizátu. Ropné vosky se rozlišují na parafinické nebo mikrokrytalické. Parafinické jsou lineární uhlíkové řetězce. Důvodem toho, že tvoří krystaly, je jejich pravidelnost. Mají vysokou tendenci migrovat z pryžové sloučeniny,

protože se vyznačují nízkou afinitou k ropnému oleji. Důvodem toho, že mikrokrytalické vosky jsou amorfní (nekrytalizují), je jejich rozvětvenost. Mají nízkou tendenci migrovat z pryžové sloučeniny, protože mají vyšší molekulovou hmotnost a vysokou afinitu pro oleje. Pro dynamicky namáhané výrobky je nejlepší využít chemické antiozonanty (především PPD nebo p-fenylendiaminy) a vosky zároveň. Tímto se zvýší ozonuvzdornost. Vhodné zatížení záleží na třech parametrech: dynamice, prostředí ozónu a životnosti dané součásti [10,35]. Navrhnout kombinací vosků bývá problém. Parafenylendiaminy jsou drahé, a proto je těžké, aby to bylo účinné a také ekonomicky výhodné. Nejčastější poměr, který se dá finančně zvládnout a zároveň i ochrání je 1 - 1,5 dílu PPD ke 2-3 dílům vosků [1,36,37,38,39].

Tab. 5 Tabulka optimálních teplot, při které migrují na pryžový povrch - podle [35].

Teplota [F]	Teplota [°C]	Převládající voskové uhlíkové číslo na povrchu
32	0	23/24
50	10	25/26
68	20	27/28
86	30	29/30
104	40	32/33
122	50	37/38
131	55	41/42

## 2.9. PROCES MÍCHÁNÍ SMĚSI

Proces míchání ovlivňuje veškerou ekonomiku výroby, vlastnosti výrobku i další zpracování směsi [10].

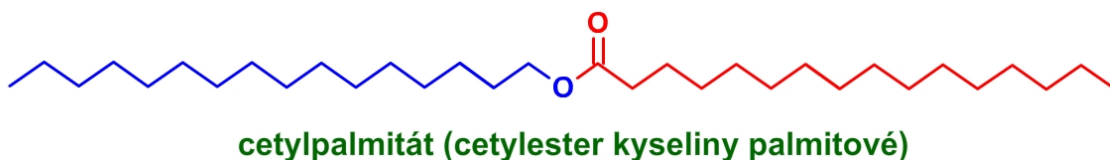
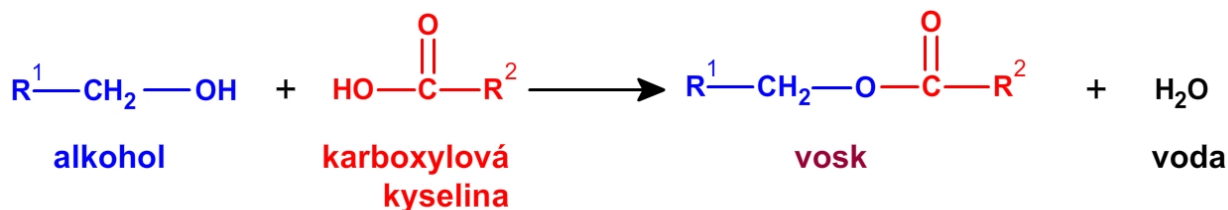
Charakter vzniklé nevulkanizované směsi po přidání plniv, chemikálií a ostatních přísad je velice důležitý. Bohužel každá složka směsi vykazuje jiné chování. Kaučuky mají viskoelastické chování, které se odvíjí od teploty. Plniva mají dopad na tokové chování - probíhá tzv. dispergace, což je rozpadnutí aglomerátů a tzv. distribuce, což je zpracování částic do kaučuku a rozdělení ve směsi. Rychlá difuze změkčovadla do kaučuku se uskuteční jen přes velkou plochu dotyku kaučuku a změkčovadla. Gumárenské chemikálie mohou mít negativní dopad na kvalitu směsi, takže se musí i přes jejich malé množství perfektně rozmíchat [10].

Tento proces ovlivňuje nejvíce teplota, pořadí přísad, množství přísad a doba promíchávání jednotlivých složek [31]. Žádoucí je krátká míchací doba, dobrá regulace teplot a správné rozdělení složek ve směsi [10]. Tato výroba probíhá na více strojích, a to zejména na dvouválci neboli kalandru a hnětači [10,40]. Ve dvouválci se otáčejí nestejnou rychlostí dva ocelové válce ve stejném směru. Zde je směs míchána v návalku před štěrbinou. Zatímco v hnětači se otáčejí dvě hnětadla v protisměru a směs je míchána v uzavřené komoře [40].

### 3. VOSKY

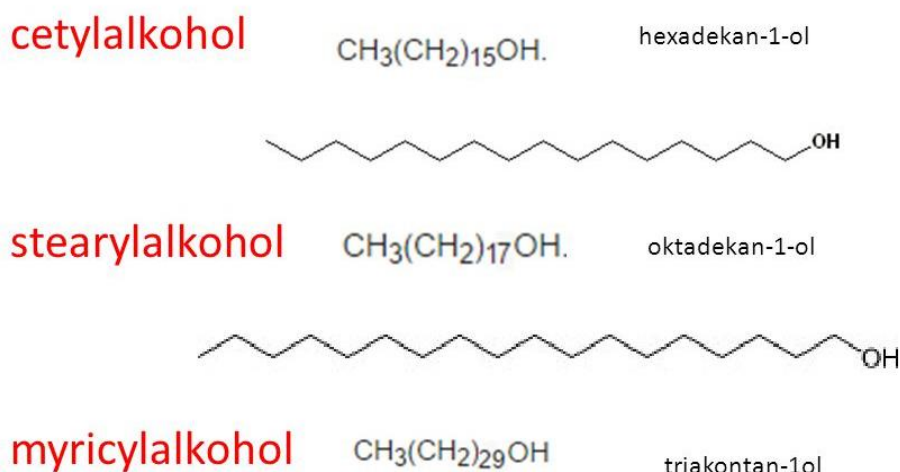
#### 3.1 ROZDĚLENÍ VOSKŮ, SLOŽENÍ A CHEMICKÁ STRUKTURA

Vosky se označují jako voskové alkoholy nebo alkan-1-oly, jelikož jsou to estery vyšších mastných kyselin a vyšších jednosytných alkoholů buď s 16 nebo více uhlíkovými atomy v molekule. Esterifikace je reakce vyššího alkoholu s vyšší mastnou kyselinou za vzniku vosku [41,42,43].



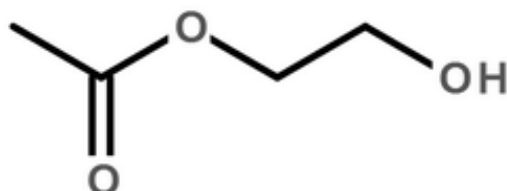
Obr. 11 Esterifikace [43].

Jako příklady voskového alkoholu se uvádí cetylalkohol C16, stearylalkohol C18, cerylalkohol C20 a myricylalkohol C30. Směs nasycených alifatických primárních alkoholů o vysoké molekulové hmotnosti se nazývá polikosanol. Nachází se v rostlinných epikutikulárních voscích jako cetylalkohol, cerylalkohol a myricylalkohol [42,44].



Obr. 12 Vzorce vyšších mastných alkoholů [45].

Vosky mohou být jak živočišného, tak i rostlinného původu. Nerozkládají se enzymy a také odolávají hydrolýze. Jsou tuhé, ve vodě nerozpustné a vylučují se jako směsi. Slouží zejména jako ochrana, jednak tvoří vodoodpudivou vrstvu na rostlinách, také jsou na srsti u živočichů nebo je včely mají jako stavební materiál plástů. Jedním z důležitých vosků je lanolin, který je na povrchu vlny ovcí a využívá se v kosmetice jako surovina k výrobě mastí. Dále také spermacet, který je v lebeční dutině vorvaňů jako hydrostatický orgán [41,42,46,47].



Obr. 13 Vzorec lanolinu [48].



Obr. 14 Kosmetický lanolin [47].

Vosky se používají jako ochrana pryže proti ozonu. Chrání ho pomocí tenkého krystalického filmu na povrchu vulkanizátu, který vznikne migrací vosků z pryžové matrice. Bez napětí ozon napadá elastomery s dvojnými vazbami na jejich povrchu, při čemž se vytvoří ozonidy. Při napětí se absorbuje ozon souvisle a tvoří se povrchové trhliny [1,37,49].

Vosky se dělí podle výroby frakcí při rafinačním procesu destilace [1,37,50,51,52,53] na:

- **parafíny nebo také destilační vosky** - skládají se z n-parafínu (n-alkeny) s rozvětveným parafínem (iso-alkeny). Obecný vzorec je  $C_nH_{2n+2}$ , kde n je v rozsahu 18 až 50 a je to počet uhlíkových atomů. Vyznačují se velmi dobrou schopností tvořit shluky a krystaly;
- **Isoalkany** nebo také přechodová skupina vosků - skládají se z rozvětvených řetězců molekul. Obsahují cca 20 až 50 atomů uhlíku a mají vyšší molekulovou hmotnost. Vyznačují se špatnou schopností tvořit shluky a krystaly;

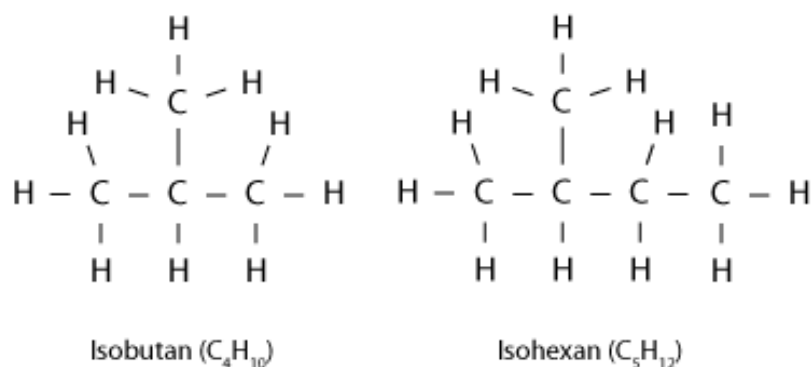
- **mikrokrystalické vosky** - skládají se z rozvětvených uhlovodíků a malého počtu alkanů. Obsahují cca 34 až 70 atomů uhlíku, proto mají mnohem vyšší molekulovou hmotnost než parafíny.



Obr. 15 Mikrokrystalický vosk [54].

### 3.2 MECHANISMUS MIGRACE VOSKŮ

Díky koncentračnímu gradientu mezi vnitřkem a povrchem vulkanizátu molekuly vosku kontinuálně migrují na povrch. Zde tvoří již zmíněný tenký film, který pryž chrání před ozonem. Tento jev je způsoben tím, že se vosky v pryžové matrici při vulkanizačních teplotách rozpustí a poté, až se teplota pryže sníží, zde vytvoří přesycený roztok vosků. Přesycenost vosku při nižších teplotách se projeví krystalizací vosku a tento vykrytalizovaný vosk migruje na povrch pryže, to způsobuje rozdíl koncentrace mezi vnitřkem a povrchem vulkanizátu. Parafíny, které mají nižší molekulovou hmotnost jsou mobilnější než ty s vyšší. Zato parafíny s vyšší molekulovou hmotností jsou zase mobilnější než isoalkany. Tedy rychlost mobility vosku z vulkanizátu na povrch závisí na struktuře molekuly. Na povrchu by film neměl být krystalický, ale amorfní. Vosky, které obsahují příliš moc alkanů, vytvoří na povrchu krystalický film a tento film je pórovitý vůči pronikání plynu. I přesto se ale používají mikrokrystalické vosky, jen s přidáním nízkomolekulárních a mírně rozvětvených uhlovodíků tedy isoalkanů. Isoalkany dokážou rozbít shluky a krystaly parafinů a tímto se zajistí efektivní a cenově přijatelná ochrana [1,49,55].



Obr. 16 Příklady isoalkanů [56].

### 3.3 VLIV TEPLoty NA MIGRACI

Všeobecně platí, že se zvyšující se teplotou roste i rychlost migrace vosku. Podle molekulové hmotnosti, délky řetězce a stupně větvení části uhlovodíkového vosku migruje každá část jinou rychlostí. Do teplot 50 až 55 °C rychlost ozonového napadání dvojných vazeb roste a zde se ozon rozpadne na kyslík. Při teplotě -5 °C se ozonidy nevytvorí, jelikož neproběhne reakce mezi ozonem a dvojnou vazbou polymeru. Pod touto teplotou je totiž malá aktivační energie. Se zvyšující se teplotou roste také rozpustnost uhlovodíku v pryži. Pokud je uhlovodíková molekula na povrchu a ne rozpuštěná v pryžové matrici chrání povrch pryže. Obsah voskového filmu na povrchu pryže závisí na teplotě, jelikož čím má molekula kratší a lineárnější řetězec, tím více je rozpustná. Při teplotě 0 °C mají dostatečnou rychlost migrace jen uhlovodíky s malým počtem atomů uhlíku a jsou na povrchu. Při teplotě kolem 0 °C je napadení ozonem ještě než se vytvoří ochrana na povrchu. Film je pórovitý a tvořen alkany s nejnižším počtem atomů uhlíku. Při teplotě 40 °C a víc jsou na povrchu uhlovodíky s větším počtem atomů uhlíku, jelikož ty s malým počtem atomů uhlíku se rozpustí v pryžové matrici. Při teplotě 45 až 50 °C je sice vyšší rychlost migrace vosku na povrch, ale jsou zde uhlovodíky s malým počtem atomů uhlíku, které jsou rozpustné. Tím se nevytvorí dostatečná ochrana na povrchu a pravděpodobnost napadení ozonem je největší. Při teplotě kolem 20 až 23 °C je migrace vosku dobrá, vytvoří se tedy dostatečná ochrana na povrchu. Proto je zde pravděpodobnost napadení ozonem nejmenší. Při teplotách nižších než 0 °C pravděpodobnost napadení ozonem mizí. Takže pryž je nejcitlivější na napadení ozonem buď při 45 až 50 °C a nebo při 0 °C, přičemž ochránit ji při vysokých teplotách je technicky jednodušší než ji ochránit při nízkých teplotách [1,37,49].



## 4. IDENTIFIKACE VOSKU NA POVRCHU TECHNICKÉ PRYŽE

### 4.1. SKLADOVÁNÍ PRYŽOVÝCH POUZDER

**Definice skladování :** „Skladování můžeme definovat jako tu část podnikového logistického systému, která zabezpečuje uskladnění produktů (surovin, dílů, zboží ve výrobě, hotových výrobků) v místech jejich vzniku a mezi místem vzniku a jejich spotřebou, a poskytuje managementu informace o stavu, podmínkách a rozmístění skladových produktů“ [57].

**Definice skladu :** „Sklad je prostor určený pro skladování nějakého materiálu (surovin, výrobků, zboží, domácích či kancelářských potřeb, jednotlivých technických součástí apod.), ve smyslu jejich trvalého uchování v nezměněném stavu“ [58].

Pryžová pouzdra se nejdříve temperují, čímž se odstraní nežádoucí vosk z povrchu. Probíhá to určitou dobu na plechu v peci, která je vyhřátá na požadovanou teplotu. Na takto připravenou pryž se poté pomocí trysek nastříká aktivační prostředek tzv. adhezivum. Díky tomu, že se na povrchu nevyskytuje vosk, je navázání adheziva na pryž lepší. Nastříkaná a nenastříkaná pryžová pouzdra vypadají poměrně rozdílně [2].



Obr. 17 Pouzdra- vlevo po nástřiku, vpravo bez nástřiku [2].

Jsou skladována v papírové krabici v klimatizované místnosti. Po nanesení adheziva jsou připravena na post-vulkanizaci, čímž se spojí pryž s kovem. Vybírají se postupně podle datumu nástřiku, tedy od nejstarších datumů. Po aktivačním nástřiku je možná dobrá soudržnost spoje technické pryže s kovem [2]. Na životnost pryže má vliv i teplota a tvrdost. Vysoká teplota ovlivňuje a zrychluje proces stárnutí. Pryž je také charakteristická rychlým stárnutím, zejména vlivem kyslíku, pokud má velkou tvrdost [59].



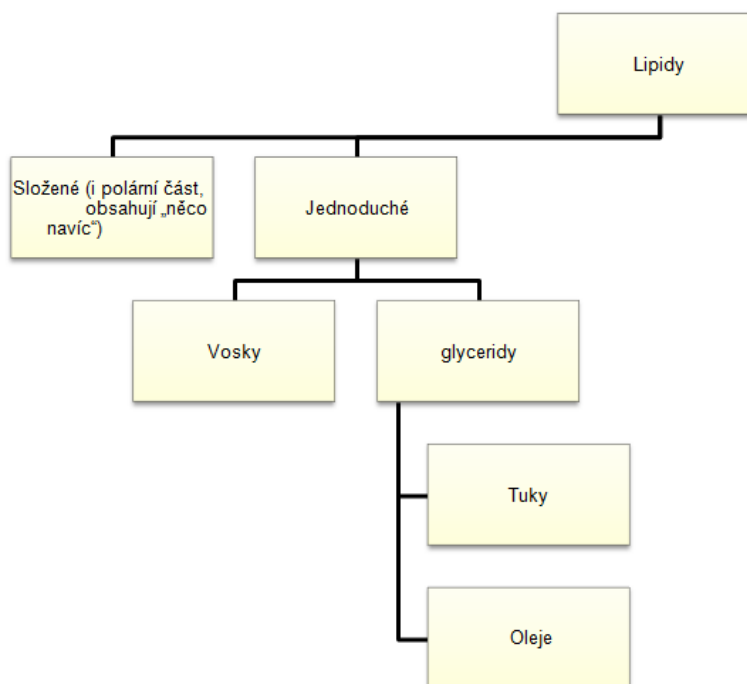
Obr. 18 Stabilizátor s pryžovými pouzdry po post-vulkanizaci [2].

Optimální podmínky pro skladování technické pryže, které mají minimální negativní dopad na charakteristiku pouzder jsou v místnosti s klimatizací při 23 °C a

vlhkosti 70 %. I přes tyto téměř ideální podmínky začne s rostoucím časem na povrch migrovat vosk. Vosk zhoršuje navázání adheziva na pryž a to tak, že pryž od adheziva odděluje. Díky tomu je jasné, že s rostoucím časem klesá dobrá soudržnost spoje technické pryže s kovem. Z dřívějšího experimentu se vyvodilo, že doporučená maximální doba skladování pouzder by měla být 25 dnů. Po tuto dobu ještě odpovídají žádoucím charakteristikám [2]. Otázkou ale je, kdy přesně začne vosk migrovat na povrch?

## 4.2. DŮKAZ LIPIDŮ

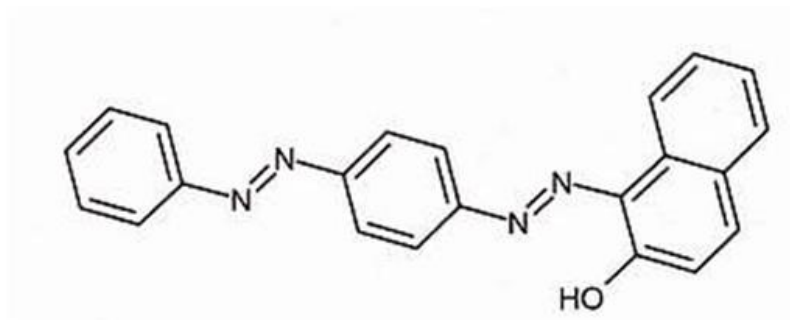
Kdy přesně začne vosk migrovat na povrch technické pryže se dá identifikovat pomocí chemických i mechanických důkazů lipidů. Vosky jsou totiž jednoduché lipidy [42,60].



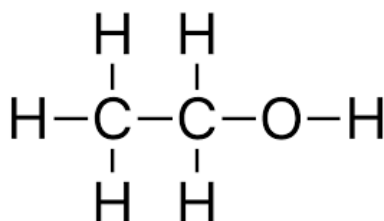
Obr. 19 Rozdělení lipidů [42].

### 4.2.1. DŮKAZ POMOCÍ SUDANU III

Vosk se identifikuje na povrchu technické pryže pomocí důkazové reakce lipidů s použitím Sudanu III. Lipidy se rozpouští v nepolárních organických rozpouštědlech, jelikož mají nepolární charakter a omezeně se rozpouští ve vodě. Voda je totiž polární rozpouštědlo. Tato reakce se provádí pomocí barviva Sudan III. Sudan III je červené azobarvivo, které se rozpouští v tucích a olejích, omezeně se rozpouští v ethanolu a nerozpouští se ve vodě. Proto používáme ethanolový roztok Sudanu III [42,60].

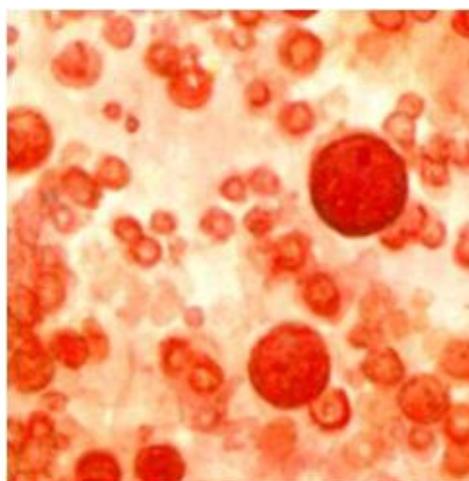


Obr. 20 Vzorec Sudanu III [42].



Obr. 21 Vzorec ethanolu CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH [61].

Tento důkaz by se měl provádět v rukavicích, jelikož je Sudan III karcinogenní. Ethanol je zase vysoce hořlavý. Pryž se namočí do ethanolového roztoku Sudanu III, kde se zbarví červeně a poté se propláchne v kádince s ethanolom, aby se umylo přebytečné barvivo a aby se ten vosk rozpustil. Při tomto proplachování zbarvení mizí a zůstane pouze tam, kde se nachází vosk [42,60]. K další kvantifikaci a matematickému zpracování podílu fází je možné použít např. obrazovou analýzu LUCIA (Nikon Imaging Software) [62].



Obr. 22 Zbarvení voskových fází do červena pomocí Sudanu III [42].

Tento důkaz se uskutečnil na Fakultě chemické na Vysokém učení technickém v Brně. Po průběhu této důkazové reakce je viditelné, že se některé části technické pryže zbarvily do červena. V některých částech je také viditelné, že byl vosk přítomen, protože vytvořil na povrchu bílou vrstvu, ale po namočení v roztoku Sudanu III a propláchnutí v ethanolu se vrstva sloupala a byla vidět pouze čistá černá

komponenta. Pro důraznější zbarvení vosku do červena by měla mít reakce delší průběh.



Obr. 23 Příprava reakce



Obr. 24 Proplachování v ethanolu



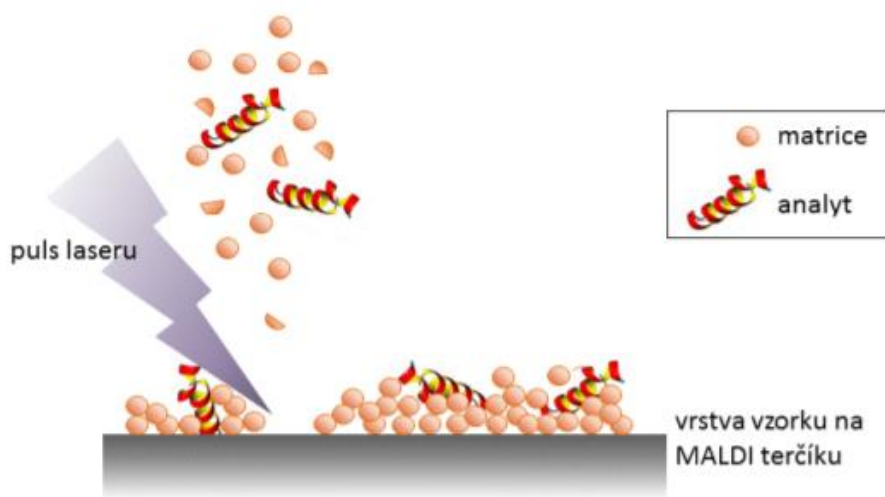
Obr. 25 Zbarvení voskových fází na povrchu technické pryže vzorku 1 do červena pomocí Sudanu III



Obr. 26 Zbarvení voskových fází na povrchu technické pryže vzorku 1,2 do červena pomocí Sudanu III

#### 4.2.2. DŮKAZ POMOCÍ METODY MALDI-TOF

MALDI je jedna z ionizačních metod hmotnostní spektrometrie která se využívá k analýze biomolekul či jiných chemických látek. Nejčastěji jde o biopolymery a to proteiny, peptidy, DNA, sacharidy a syntetické polymery. MALDI je, jak již bylo zmíněno výše tedy iontový zdroj. Nejdříve se laserovými pulsy ozařuje analyt s matricí, která tuto energii absorbuje. Proto se z matrice uvolňuje absorbát, který převede molekuly analytu do plynného skupenství. Poté probíhá ionizace nejpravděpodobněji v plynné fázi nejčastěji přenosem protonu či v některých případech náboje na analyt excitovanými molekulami matrice a vzniknou pseudomolekulární ionty  $[A+H]^+$ . Matrice bývají aromatické organické kyseliny (aromatický delokalizovaný systém  $\pi$  elektronů dobře absorbuje UV záření), které by měly mít kyselý charakter matrice, měly by vytvářet určité krystaly s analytem a také by měly absorbovat při vlnové délce nejčastěji 337 nm nebo 355 nm [63].



Obr. 27 Schéma MALDI [63].

Nejčastější spojení ionizační techniky MALDI je s analyzátozem typu TOF. Využívá se pro určení struktury bílkovin, sacharidů, peptidů a lipidů. Také pro identifikaci bakterií, kvasinek a plísní a analýzu enzymů, mikrobiálních metabolitů a faktorů virulence [64,65].

TOF je analyzátor doby letu, tedy měří čas letu ionu urychleného napětím ve zdroji z iontového zdroje k detektoru. Je funkcí  $m/z$ , které odpovídá např.  $A+H$ , tedy bude signál  $m/z$  oproti molární hmotnosti o jedna (o vodík) větší. Dá se vypočítat ze vztahu:

$$m/z = 2eU t^2/L^2 \quad (3.1)$$

kde:  $m$  - hmotnost

$z$  - počet elementárních nábojů

$L$  - délka driftové zóny (m)

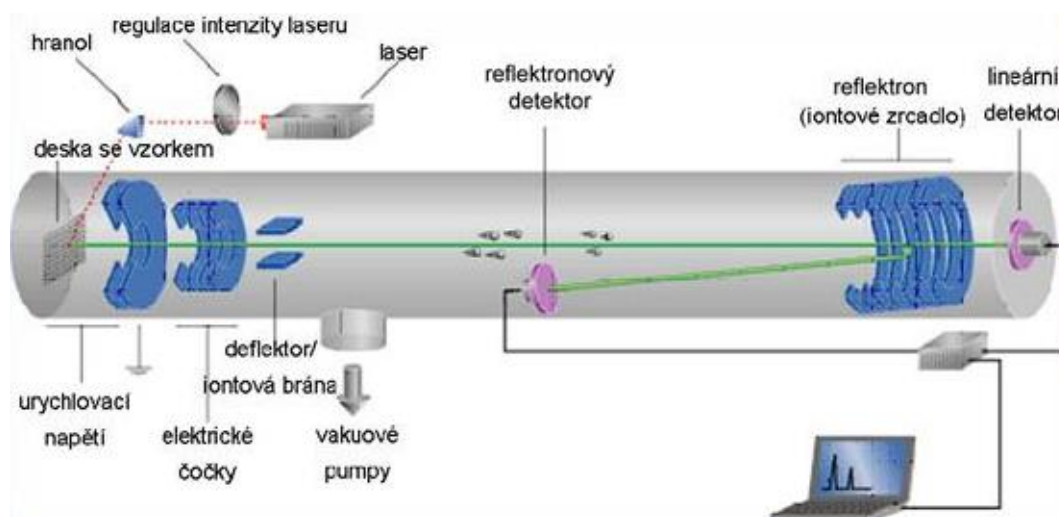
$e$  - elementární náboj

$U$  - urychlovací napětí (kV)

$t$  - doba letu iontu analyzátozem [63,65].

TOF analyzátor je trubicovitého tvaru. Dělí se na detektor, driftovou zónu a zdroj [63,65].

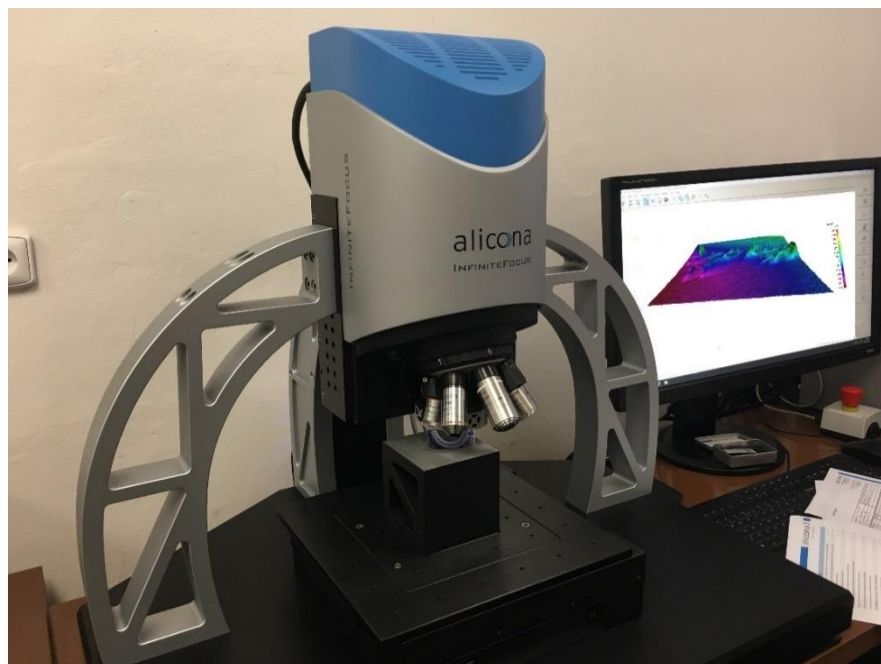
Pokud jde o důkaz lipidů, analyt bude vosk a matrici lipidy vyžadují se specifickými charakteristikami, což nejlépe splňuje DHB (2,5-dihydroxybenzoová kyselina), grafit či fullerén. Pro analýzu se vzorek připraví rozpuštěním vosku v organickém rozpouštědle (ethanol), čímž se docílí lepší kvalita spektra [65]. Roztok rozpuštěného vosku ve vhodném rozpouštědle se nakápne na MALDI destičku. Až tento rozpuštěný vosk na MALDI destičce zaschne, zakápně se tato skvrna roztokem s matricí (2,5-dihydroxybenzoová kyseliny). Poté TOF změří  $m/z$  signály a sleduje se, zda tam jsou  $m/z$  signály odpovídající specifickým molekulám pro tento druh vosku. Ve výsledném hmotnostním spektru jsou totiž viditelné píky analytu, matrice a dalších látek. Dělá se to tak, že se dopočítá podle molární hmotnosti vosku, zda odpovídá ten signál molekule vosku [63,65,66].



Obr. 28 Schéma hmotnostního spektrometru MALDI-TOF [67].

#### 4.2.3. DŮKAZ POMOCÍ PROFILOVÉHO MĚŘENÍ

Pryžová pouzdra se bezkontaktně pozorovala čtyři týdny na přístroji Infinite Focus Generation 5, který vyrobila firma Alicona. Data se zpracovala softwarem IF-Laboratory Measurement [68].



Obr. 29 Ukázka přístroje Alicona IF-G5

R-parametry, které jsou vyvozeny z profilu drsnosti se řadí mezi základní parametry v ČSN EN ISO 4287 [68,69]. Existují pro nás tři klíčové R-parametry a to  $R_a$ ,  $R_q$  a  $R_z$ .

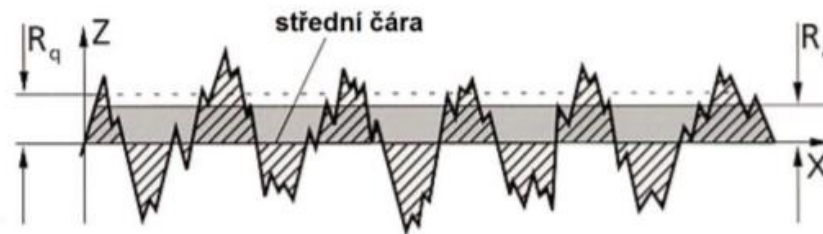
*" $R_a$  je průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu"* [68]. Velmi dobře se hodí pro hodnocení drsnosti neperiodických povrchů [68,70].



Obr. 30 Ukázka parametru  $R_a$  - podle [68,71].

*" $R_q$  je průměrná kvadratická úchylka posuzovaného profilu"* [68]. Jelikož se hodnoty výšky amplitud umocňují na druhou, tak více ukazuje výstupně nebo prohlubně než  $R_a$ . Je vhodná pro hodnocení drsnosti jemně obrobených povrchů [68,70].





Obr. 31 Ukázka a porovnání parametrů Ra a Rq - podle [68,70].

"Rz je největší výška profilu" [68]. Tento výškový parametr více ukazuje změny textury povrchu [68,71,70].

Výsledky pozorování se zaznamenaly na začátku, po prvním, třetím a čtvrtém týdnu. V grafu je znázorněna délka cesty měření l v jednotkách mm na ose x a členitost povrchu z v jednotkách  $\mu\text{m}$  na ose y.

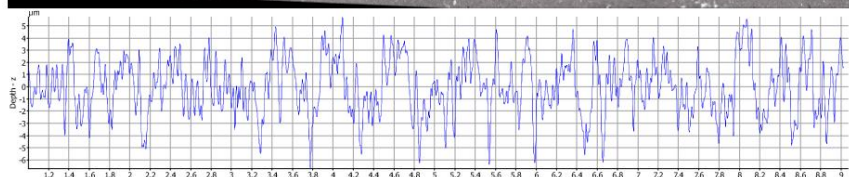
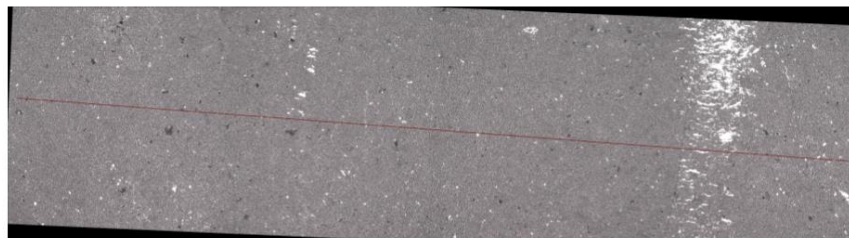
Alicona Imaging GmbH  
Dr.-Auner Strasse 21a  
A-8074 Raaba/Graz

alicona

## Measurement Report

### Profile Measurement

g5mmhorizontalne



Ra: 1.824 $\mu\text{m}$   
Rq: 2.259 $\mu\text{m}$   
Rz: 10.762 $\mu\text{m}$

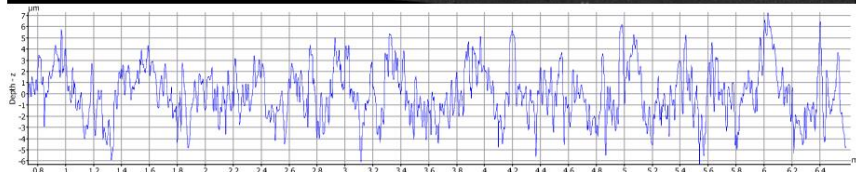
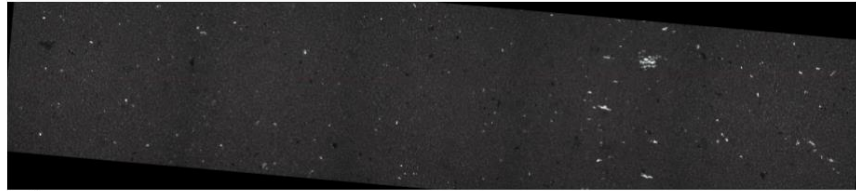
Filter: high pass - roughness profile  
Lc:= 800.000 $\mu\text{m}$

Obr. 32 Naměřená drsnost profilu pryžového pouzdra ihned po výrobě pouzdra.

# Measurement Report

## Profile Measurement

g2



Ra: 1.897 $\mu$ m  
Rq: 2.371 $\mu$ m  
Rz: 11.669 $\mu$ m

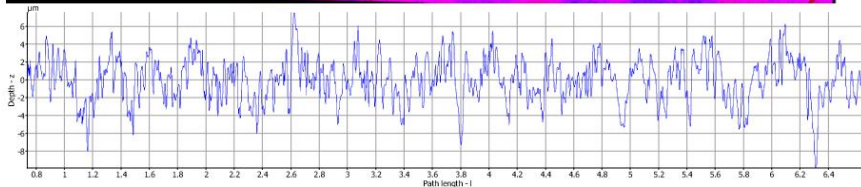
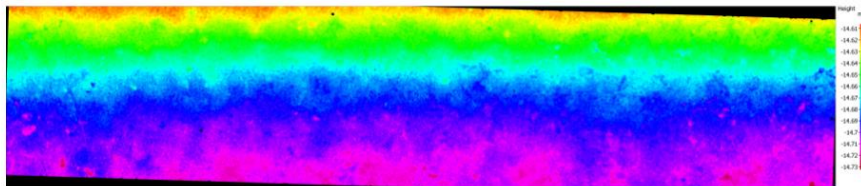
Filter: high pass - roughness profile  
Lc:= 800.000 $\mu$ m

Obr. 33 Naměřená drsnost profilu pryžového pouzdra po prvním týdnu.

# Measurement Report

## Profile Measurement

3



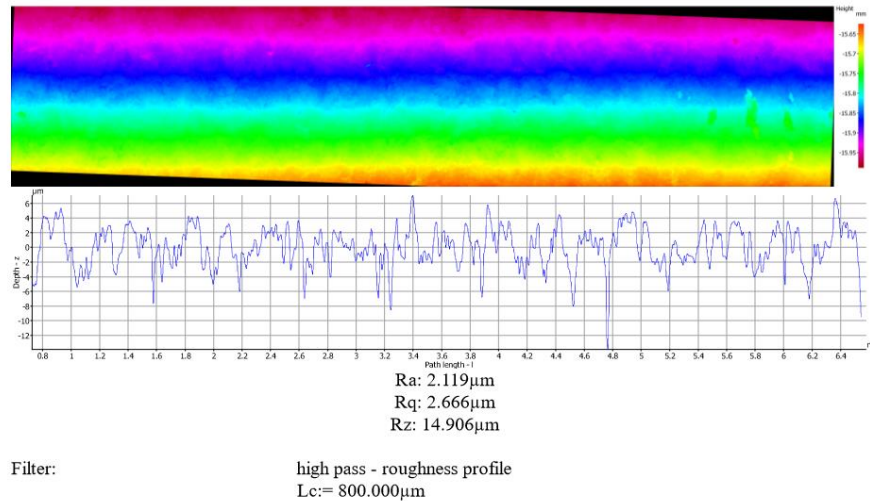
Ra: 1.917 $\mu$ m  
Rq: 2.438 $\mu$ m  
Rz: 13.164 $\mu$ m

Filter: high pass - roughness profile  
Lc:= 800.000 $\mu$ m

Obr. 34 Naměřená drsnost profilu pryžového pouzdra po třetím týdnu.

## Measurement Report Profile Measurement

4 a



Obr. 35 Naměřená drsnost profilu pryžového pouzdra po čtvrtém týdnu.

Dle naměřených výsledků lze vyvodit jednotlivé závěry pro dané týdny. Je pozorovatelné, že první týden se drsnost povrchu nějak rapidně nezvětšila. I přesto, že lehce vzrostla průměrná aritmetická úchylka Ra i průměrná kvadratická úchylka Rq, tak nejzřetelněji zde vzrostla největší výška profilu Rz, což značí, že už první týden začal vosk vykvétat, ale ne nějak rapidně. Výška profilu Rz je také parametr, který zaznamenává největší změny po celý čas měření. Ale není pro soudržnost pryžového pouzdra s kovem tak podstatný, jelikož značí narozdíl od Ra a Rq pouze jedno místo. Zatímco Ra i Rq se vztahují na celou plochu měření.

Měření po třetím týdnu ukázalo, že se drsnost povrchu jako taková zvětšila méně než po prvním týdnu, zato výška profilu vzrostla o 1,495  $\mu\text{m}$ . Zde je výrazněji vidět, že se jedná o lokální nárůst vosku.

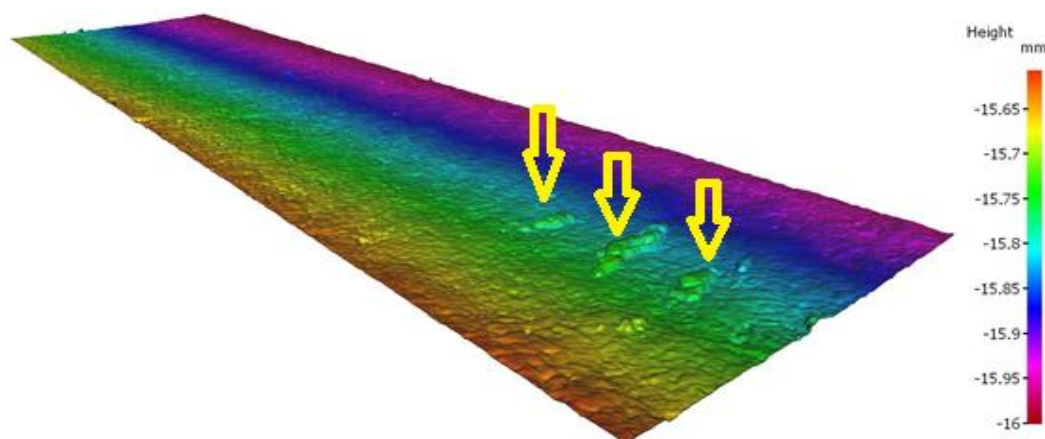
Čtvrtým týdnem se zakončil experiment a to tak, že se vyhodnotilo, že mezi třetím a čtvrtým týdnem se na povrchu udály největší změny. Ra, Rq i Rz vzrostlo doposud o největší hodnotu. Zde tedy začne vosk vykvétat nejvíce a to ne pouze na určitém místě, ale po celém povrchu. Což plyne z toho, že se výrazně zvětšily hodnoty Ra i Rq a ne jenom Rz. Tato informace se téměř shoduje i s již zmíněnou myšlenkou, že by se pryžová pouzdra měla skladovat pouze 25 dní. Poté už je díky vosku na povrchu špatná soudržnost technické pryže s kovem. Drsnost povrchu se tedy nějak prudce nezhoršuje, zato je možné vyzorovat, kdy vosk začne vykvétat na povrch. A to zejména díky hodnotám Ra, Rq, Rz.

#### 4.2.4. DŮKAZ POMOCÍ VRYPOVÉ ZKOUŠKY

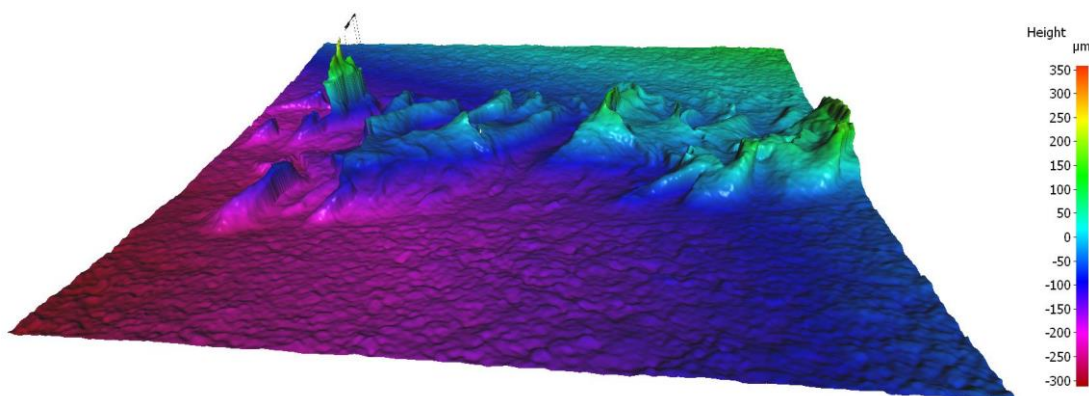
Vrypová zkouška nebo tzv. scratch test se používá zejména k určení kvality a vlastností tenkých tvrdých vrstev a povlaků. Tato zkouška probíhá pomocí indentoru, který působí na zkoumaný materiál, tedy na pryž určitou silou a určitou rychlostí. Zatímco se zkoumaný vzorek posouvá směrem kolmým na indentor. Čím je menší poloměr indentoru, tím je horší přesnost měření, ale zase lepší zjišťování kritických míst. Tímto na pryži vytvoří vryp. Dá se změřit jak šířka vrypu, tak i kritické zatížení, kdy dojde k poruše materiálu [72,73].

Scratch test mohou ovlivňovat faktory vnější, které souvisí s vlastnostmi vzorku a i faktory vnitřní, které zase souvisí s vlastnostmi přístroje. Mezi vnější faktory patří koeficient tření, drsnost povrchu, vlastnosti substrátu: tvrdost a elastický modul a také vlastnosti povlaků: tloušťka, tvrdost, elastický modul a zbytkové napětí. Mezi vnitřní faktory patří poloměr hrotu, opotřebení, rychlost zatěžování, rychlost vrypu, tuhost a konstrukce přístroje [72,73].

Zkoumaný vzorek bylo pryžové pouzdro po čtyřech týdnech pozorování. Pokud se škrábne do pryže, tak je škrábnutí viditelné. To vysvětluje fakt, že je na povrchu vosk, který lze škrábnutím porušit. Pryž je totiž elastická a vrátila by se do své původní polohy. Vosk na povrchu technické pryže se dá tímto způsobem identifikovat, jelikož elastický není a když do něj škrábneme, zůstane tam škrábanec.



Obr. 36 Vyseparovaný vosk po čtvrtém týdnu na povrchu pryže.



Obr. 37 Vryp na povrchu technické pryže.

#### 4.2.5. POROVNÁNÍ METOD

Důkazová reakce lipidů pomocí Sudanu III se zdá jako velmi dostupná metoda, jelikož je nenáročná na technické i laboratorní vybavení. Jsou k tomu potřeba pouze dostupné látky jako ethanolový roztok Sudanu III a ethanol. Celý důkaz trvá pár minut a je snadný. Pro kvalitativní analýzu je velmi přesná. Velkou nevýhodou je práce s látkou, která je hodnocena jako karcinogenní barvivo do potravin, čemuž se dá předejít práci v rukavicích [60].

Metoda MALDI je relativně rychlá a spolehlivá analytická metoda, což je obecně žádoucí. Také je dostupná a při použití reflektoru tzv. iontového zrcadla nabízí vysoké rozlišení. Co se týče vzorku, tak k uskutečnění spektrometrie ho není potřeba moc a jeho příprava je krátká a snadná. Nečistoty zde taky nehrají roli [65,74,75].

Profilové měření by se dalo označit jako přesná metoda k identifikaci vosku, jelikož poskytuje přímo nějaké hodnoty drsnosti. Z těchto hodnot je jasné, kdy přesně začne vosk migrovat na povrch. Zejména díky hodnotám  $R_a$  a  $R_q$  se dá určit, kdy přesně se vosk na povrchu začne vyskytovat plošně.

Identifikovat vosk pomocí vrypové zkoušky je velice jednoduché.

Tab. 6 Porovnání metod a jejich parametrů

Metoda	Cenová náročnost	Časová náročnost	Znalostní náročnost	Laboratorní náročnost	Laboratorní vybavení
<b>Sudan III.</b>	investice za cca 100 000,- Kč, 1 zkouška za cca 400 ,- Kč, včetně analýzy obrazu cca 500,-Kč	10 minut chemická analýza, 20 minut obrazová analýza	střední	střední	světelný mikroskop, analyzátor obrazu, ethanolový roztok Sudanu III, ethanol, kádinky, rukavice, pinzeta
<b>MALDI-TOF</b>	investice, zhruba 4 000 000,- Kč, 1 zkouška za cca 1000,- Kč	60 minut	vysoká	vysoká	Přístroj MALDI-TOF, MALDI destička, ethanol, DHB
<b>Profilové měření</b>	investice, zhruba za 2 000 000 ,- Kč, 1 zkouška za cca 1000,- Kč	10 minut	vysoká	vysoká	Přístroj Alicona IF-G5, softwar IF-Laboratory Measurement (nebo podobný)
<b>Vrypová zkouška</b>	investice 5000-100 000 ,- Kč, 1 zkouška za cca 50,- Kč	5 minut	nízká až střední	nízká	Ocelové ostří, stolní mikroskop

## 5. ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo prozkoumat migraci vosku na povrch technické pryže. Zejména se zabývat identifikací vosku. I přes to, že vosk působí jako ochrana, také zhoršuje vytvoření kvalitního spoje technické pryže s kovem. Migrace vosku nebo tzv. vykvétání je difuzní proces z míst vyšší koncentrace vosku do míst nižší koncentrace. Byly navrženy čtyři metody, jak lze dokázat přítomnost vosku a to pomocí Sudanu III, metody MALDI-TOF, profilového měření a také pomocí vrypové zkoušky. Tyto metody byly porovnány a předběžně prozkoumány i se svými charakteristickými rysy. Každá z metod má své výhody i nevýhody, nicméně jsou všechny použitelné. Vzhledem k přerušení výroby v důsledku pandemie COVID-19 budou další zkoušky pokračovat a po statistickém a ekonomickém zhodnocení budou dále vyhodnoceny.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PEČIVOVÁ, Monika. *Vykvétání vosku v pryži*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2015, 46 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/33757>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. Vedoucí práce Zádrapa, Petr.
- [2] KVAPIL, Štěpán. *Vliv podmínek skladování na kvalitu přilnavosti pryžových pouzder ke kovovému povrchu* [online]. Brno, 2018 [cit. 2020-06-18]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/83408>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Bohumil Kandus.
- [3] SVOBODOVÁ, Hana. *Vliv temperace na rozměry dvoukomponentních polykarbonátových výlisků* [online]. Brno, 2018 [cit. 2020-06-18]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/82456>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Josef Sedlák.
- [4] Monomer. *E-learning VŠCHT Praha* [online]. [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: [https://e-learning.vscht.cz/knihy/uid\\_es-003/hesla/monomer.zakladni-pojmy.html](https://e-learning.vscht.cz/knihy/uid_es-003/hesla/monomer.zakladni-pojmy.html)
- [5] ELIAS, Hans-Georg. *Macromolecules. Volume 1: , Chemical structures and syntheses*. Weinheim: WILEY-VCH, 2005, xxxii, 666 s. ISBN 3-527-31172-6
- [6] makromolekula | Velký lékařský slovník On-Line. *Výrazy od a | Velký lékařský slovník On-Line* [online]. Copyright © Maxdorf 1998 [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: <http://lekarske.slovníky.cz/pojem/makromolekula>
- [7] DUCHÁČEK, Vratislav a Anežka LENGÁLOVÁ. *Gumárenský anglicko-český slovník a český výkladový slovník s anglickými ekvivalenty*. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie, místní pobočka Gumárenská skupina Zlín, 2004. 155 s. ISBN 80-02-01667-X
- [8] FERRY, John D. *Viscoelastic properties of polymers*. 3rd ed. New York: John Wiley, 1980. ISBN 9780471048947.
- [9] BÁBEK, Miroslav, STAŇO, Jozef a KLIBÁNI, Stanislav. *Gumárenská technologie a výroba technické pryže, výukové texty*. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie, místní pobočka Gumárenská skupina Zlín, 2012.
- [10] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie* [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005 [cit. 15.05.2020]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/>
- [11] Kopolymerace. *E-learning VŠCHT Praha* [online]. [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: [https://e-learning.vscht.cz/knihy/uid\\_es-003/hesla/kopolymerace.zakladni-pojmy.html](https://e-learning.vscht.cz/knihy/uid_es-003/hesla/kopolymerace.zakladni-pojmy.html)
- [12] BENEŠOVÁ, Marika a Hana SATRAPOVÁ. *Odmaturuj! z chemie*. Brno: Didaktis, c2002. Odmaturuj! ISBN 80-86285-56-1.
- [13] Polymerační stupeň. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Polymerační\\_stupeň](https://cs.wikipedia.org/wiki/Polymerační_stupeň)
- [14] JANČAŘÍKOVÁ, Marie. *Testování pryžových těsnících prvků podrobených různým vnějším vlivům* [online]. Brno, 2016 [cit. 2020-06-18]. Dostupné z:



<http://hdl.handle.net/11012/58309>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Radka Bálková.

[15] Modul pružnosti v tahu. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-04-18]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Modul\\_pružnosti\\_v\\_tahu](https://cs.wikipedia.org/wiki/Modul_pružnosti_v_tahu)

[16] Hookův zákon. *Učebnice fyziky pro gymnázia* [online]. [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: <http://www.realisticky.cz/kapitola.php?id=83>

[17] DUCHÁČEK, Vratislav a Zdeněk HRDLIČKA. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. Vyd. 4., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009. ISBN 978-80-7080-713-2.

[18] MAHEL, Jindřich. *Lepivost tkaniny nánosované vrstvou gumárenské směsi* [online]. Brno, 2013 [cit. 2020-06-18]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/21446>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce František Kučera.

[19] LEDERER, J. *Kaučuky* [online]. [cit. 2016-02-25]. Dostupné z: <https://chemistry.ujep.cz/1230-studijni-opory-bakalarske-studium>

[20] Přírodní kaučuk je pokladem z džungle | *Technický týdeník. TT | Technický týdeník* [online]. Copyright © Business Media CZ Nádražní 32, 150 [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: [https://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/prirodni-kaucuk-je-pokladem-z-dzungle\\_24061.html](https://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/prirodni-kaucuk-je-pokladem-z-dzungle_24061.html)

[21] PRAUSE, Lubomír. *Hevea brasiliensis*. In: *Biological library* [online]. [cit. 2020-04-19]. Dostupné z: <https://www.biolib.cz/cz/image/id198685/>

[22] CROWTHER, Bryan. *Handbook of Rubber Bonding*. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2001. ISBN 1-85957-394-0.

[23] LUO, Kaiqiang, Guohua YOU, Xiuying ZHAO, Ling LU, Wencai WANG a Sizhu WU. Synergistic effects of antioxidant and silica on enhancing thermo-oxidative resistance of natural rubber: Insights from experiments and molecular simulations. *Materials & Design* [online]. 2019, **181** [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107944. ISSN 02641275. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026412751930382X>

[24] WANG, Xiujuan, Youping WU, Qiangguo LI, Tung W. CHAN, Liqun ZHANG a Sizhu WU. Prediction of the stress relaxation property of diene rubber composites by artificial neural network approaches. *RSC Advances*. 2015, **5**(81), 66168-66177. DOI: 10.1039/C5RA10485H. ISSN 2046-2069. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA10485H>

[25] TANG, Maozhu, Wang XING, Jinrong WU, Guangsu HUANG, Kewei XIANG, Lili GUO a Guangxuan LI. Graphene as a prominent antioxidant for diolefin elastomers. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2015, **3**(11), 5942-5948 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1039/C4TA06991A. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA06991A>

[26] BARLOW, Fred W. *Rubber compounding* [online]. Routledge, 2018 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1201/9780203740385. ISBN 9780203740385.

[27] BÁBEK, Miroslav, VYBÍRAL, Milan a VOLDÁNOVÁ, Jana. *Skladba receptur a vlastnosti pryže*, výukové texty. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie, místní pobočka Gumárenská skupina Zlín, 2018.

- [28] Lampové saze. In: *Sdružení houslařských dílen a řezbářů* [online]. [cit. 2020-06-20]. Dostupné z: <http://www.pro-rezbar.cz/Produkt/3453-Lampove-saze>
- [29] KHALAKHAN, I., R. FIALA, J. LAVKOVÁ, et al. Candle Soot as Efficient Support for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst. *Fuel Cells* [online]. 2016, **16**(5), 652-655 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1002/fuce.201600016. ISSN 16156846. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/fuce.201600016>
- [30] RULFOVÁ, D.: *Výkvět gumárenských chemikálií* (situační zpráva), předkládá ITC Zlín a.s., květen 2012
- [31] Technologie výroby technické pryže. In: *Miroslav Novák- konstrukční kancelář* [online]. [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: <http://mn-kk.freepage.cz/nova-stranka-155756/>
- [32] NESVADBOVÁ, Gabriela. *Fyzikální vlastnosti kaučukových směsí* [online]. Ostrava, 2018 [cit. 2020-06-06]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/128722>. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [33] Pryskyřice. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-06-20]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Pryskyřice>
- [34] Antiozonant. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Antiozonant>
- [35] Use of Waxes for Ozone Protection in Rubber. In: *Akrochem corporation* [online]. [cit. 2020-04-17]. Dostupné z: [https://www.akrochem.com/solutions\\_technical\\_papers.php](https://www.akrochem.com/solutions_technical_papers.php)
- [36] JURNEČKA, Ladislav. *Opotřebení pneumatik osobních automobilů* [online]. Brno, 2012 [cit. 2020-06-19]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/5060>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Eva Molliková.
- [37] DAVIES, Anthony a David SIMS. *Weathering of polymers*. London: Elsevier, 1983. ISBN 978-0-85334-226-7.
- [38] SCOTT, Gerald, ed. *Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilisation* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1007/978-94-011-3838-3. ISBN 978-1-85166-505-1.
- [39] SALAMONE, Joseph C. *Concise polymeric materials encyclopedia*. Boca Raton: CRC Press, c1999. ISBN 978-0849322266.
- [40] VAŠÍČEK, Emil. Míchání směsí. In: *Podpora spolupráce škol a firem* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <http://www.nuv.cz/pospolu/kaucuky-jejich-zpracovani-a-vyuziti-v-prumyslu>
- [41] Vosky. *ELUC* [online]. [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2600>
- [42] Biochemie:Lipidy. *MojeChemie*. [online]. [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: <https://www.mojechemie.cz/Biochemie:Lipidy>
- [43] Přírodní látky - Lipidy. *Biochemie - vzdělávací portál, Úvodní stránka* [online]. [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: [http://www.studiumbiochemie.cz/prirodni\\_latky\\_lipidy.html](http://www.studiumbiochemie.cz/prirodni_latky_lipidy.html)

- [44] VELÍŠEK, Jan. *The chemistry of food*. Chichester, West Sussex, UK: John Wiley & Sons, 2013. ISBN isbn:978-1-118-38496-1.
- [45] Lucie Palašová; Oktáva B - ppt stáhnout. *SlidePlayer - Nahrávejte a Sdílejte své PowerPoint prezentace* [online]. Copyright © 2020 SlidePlayer.cz Inc. [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/4092866/>
- [46] KOLÁŘ, Karel, Milan KODÍČEK a Jiří POSPÍŠIL. *Chemie II: (organická a biochemie) : pro gymnázia. 2., upr. a dopl. vyd.* Praha: SPN - pedagogické nakladatelství, 2005. ISBN 80-7235-283-0.
- [47] Lanolín bezvodý. *Potřeby pro výrobu Ekokoza.cz*. [online]. Copyright © 2016 [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: <https://eshop.ekokoza.cz/cs/lanolin-bezvodny-c14233.html>
- [48] Lanolin. *ChemSrc*. [online]. [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: [https://www.chemsrc.com/en/cas/8006-54-0\\_1197584.html](https://www.chemsrc.com/en/cas/8006-54-0_1197584.html)
- [49] TORREGROSA-COQUE, Rafael, Sonia ÁLVAREZ-GARCÍA a José Miguel MARTÍN-MARTINEZ. Migration of Paraffin Wax to Sulfur Vulcanized Styrene–Butadiene Rubber (SBR) Surface: Effect of Temperature. *Journal of Adhesion Science and Technology* [online]. 2012, **26**(6), 813-826 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1163/016942411X580027. ISSN 0169-4243. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1163/016942411X580027>
- [50] HOFMANN, Werner. *Rubber technology handbook*. New York: Distributed in the U.S.A. by Oxford University Press, c1989. ISBN 0195207572.
- [51] Parafíny a parafínové gače. *petroleum.cz* [online]. Copyright © [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/vyroby/parafiny.aspx>
- [52] Parafinový olej. *Svět encyklopedické znalosti* [online]. [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: [http://cs.swewe.net/word\\_show.htm/?85169\\_2&Parafinov%C3%BD\\_olej](http://cs.swewe.net/word_show.htm/?85169_2&Parafinov%C3%BD_olej)
- [53] KP Ho. *Understanding bloom*. Course Hero [online]. [cit. 16.04.2020]. Dostupné z <https://www.coursehero.com/file/44776007/Understanding-BLOOM-revisedpdf/>
- [54] Antiozonant wax. *Kiapolymer | Microcrystalline wax, Paraffin wax and Antiozonant* [online]. [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: <https://kiapolymer.com/antiozonant-wax/>
- [55] POSPÍŠIL, J., Antioxidanty, 1. vyd.,; Praha: Academia, 1968, 274 s., ISBN 509-21- 875
- [56] Kohlenwasserstoffe. *RP-Energie-Lexikon - Grundbegriffe, Fakten und Zusammenhänge im Fachbereich Energie, sachlich neutral, verständliche und praxisnahe Fachartikel* [online]. Copyright © [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: <https://www.energie-lexikon.info/kohlenwasserstoffe.html>
- [57] ŘEZNÍČEK, Bohumil. *Logistika oběhových procesů*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2002. ISBN 80-7194-506-4.
- [58] Sklad. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-06-22]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Sklad>
- [59] LIU, Qiaobin, Wenku SHI, Zhiyong CHEN, Kunheng LI, Helong LIU a Song LI. Rubber accelerated ageing life prediction by Peck model considering initial hardness influence. *Polymer Testing* [online]. 2019, **80** [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106132. ISSN 01429418. Dostupné z:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014294181930933X>

[60] Identifikace tuků pomocí SUDANu III. *Studium chemie, PřF UK – Portál PřF UK pro podporu výuky chemie na SŠ a ZŠ* [online]. Copyright © Katedra učitelství a didaktiky chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy [cit. 16.04.2020]. Dostupné z: <https://studiumchemie.cz/experiment/identifikace-tuku-pomoci-sudanu-iii/>

[61] Ethanol. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-04-22]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Ethanol>

[62] *Lim.cz (Laboratory Imaging s.r.o.)* [online]. [cit. 2020-06-20]. Dostupné z: <https://www.lim.cz/>

[63] Hmotnostní spektrometrie s průletovým analyzátozem a ionizací laserovou desorpcí v přítomnosti matrice (MALDI – TOF MS). *Jan Preisler's page - Výuka*. [online]. Copyright © 2020 Jan Preisler. All rights reserved. [cit. 06.06.2020]. Dostupné z: <http://bart.chemi.muni.cz/index.php/cs/teaching>

[64] MALDI–TOF MS. *Miniatlas vad. VŠCHT Praha* [online]. Dostupné z: <http://umtk.vscht.cz/miniatlas-vad/metody/maldi-tof-ms/>

[65] EKLOVÁ, Nikol. Analýza mykolových kyselin hmotnostní spektrometrií s laserovou desorpcí/ionizací za účasti matrice [online]. Brno, 2012 [cit. 2020-06-04]. Dostupné z: <<https://is.muni.cz/th/w0dj5/>>. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Jan Preisler.

[66] HILLENKAMP, Franz a Jasna PETER-KATALINIĆ, ed. *MALDI MS* [online]. Wiley, 2007 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1002/9783527610464. ISBN 9783527314409.

[67] Průletové analyzátozy (Time-of-flight, TOF). *Encyklopedie laboratorní medicíny pro klinickou praxi 2015* [online]. Dostupné z: <http://www.demo4.smitka.eu/encyklopedie/A/JVATN.htm?fbclid=IwAR2IF0Q-DtCY0iewLbeQ-H9rAy6OLxONnUoH6r8RDx9wKLRpvfgF2QlyPBA>

[68] METELKOVÁ, Jitka. *Pokročilé metody vyhodnocování topografie povrchu* [online]. Brno, 2014 [cit. 2020-06-11]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/33003>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Miroslav Píška.

[69] ČSN EN ISO 4287 Geometrické požadavky na výrobky (GPS) - Struktura povrchu: Profilová metoda - Termíny, definice a parametry struktury povrchu

[70] Basic Components and Elements of Surface Topography. *Discover the Best eBooks, Audiobooks, Magazines, Sheet Music, and More | Scribd* [online]. Copyright © 2020 Scribd Inc. [cit. 20.06.2020]. Dostupné z: <https://www.scribd.com/document/252133514/Basic-Components-and-Elements-of-Surface-Topography>

[71] La mesure des états de surface. *Jean-Marc KARRER - IUT/GMP* [online]. Copyright © [cit. 20.06.2020]. Dostupné z: <http://jm.karrer.free.fr/documents/ES1.pdf>

[72] URBÁŠEK, Jan. *Měření tvrdosti a vrypové odolnosti pomocí univerzálního tribometru* [online]. Brno, 2017 [cit. 2020-06-06]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/66295>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav konstruování. Vedoucí práce Milan Omasta.

[73] BULL, S.J. a E.G. BERASETEGUI. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International* [online]. 2006, **39**(2), 99-114 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1016/j.triboint.2005.04.013. ISSN 0301679X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301679X05001386>

[74] MACHÁČKOVÁ, Petra. *Nové matrice pro MALDI-MS analýzu lipidů*. Praha, 2011. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie. Vedoucí práce Cvačka, Josef.

[75] SCHILLER, J., J. ARNHOLD, S. BENARD, M. MÜLLER, S. REICHL a K. ARNOLD. Lipid Analysis by Matrix-Assisted Laser Desorption and Ionization Mass Spectrometry: A Methodological Approach. *Analytical Biochemistry* [online]. 1999, **267**(1), 46-56 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1006/abio.1998.3001. ISSN 00032697. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003269798930019>

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Příklady zápisů uhlovodíkového lineárního řetězce hexan CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> .....	9
Obr. 2 Závislost deformace na napětí pro dva různé materiály [15]. .....	12
Obr. 3 Kaucukovník brazilský (Hevea brasiliensis) [21]. .....	14
Obr. 4 Stará reprezentace vzorce cis-1,4-polyisopren = přírodního kaučuku [5]. .....	14
Obr. 5 Moderní reprezentace vzorce cis-1,4-polyisopren = přírodního kaučuku [5]. .....	15
Obr. 6 Vzorec BR [14]. .....	15
Obr. 7 Styren a butadien [14]. .....	15
Obr. 8 Vzorec SBR [14]. .....	16
Obr. 9 Lampové saze s detailem - podle [28,29]. .....	18
Obr. 10 Pyskyřice [33]. .....	19
Obr. 11 Esterifikace [43]. .....	21
Obr. 12 Vzorce vyšších mastných alkoholů [45]. .....	21
Obr. 13 Vzorec lanolinu [48]. .....	22
Obr. 14 Kosmetický lanolin [47]. .....	22
Obr. 15 Mikrokrytalický vosk [54]. .....	23
Obr. 16 Příklady isoalkanů [56]. .....	24
Obr. 17 Pouzdra- vlevo po nástřiku, vpravo bez nástřiku [2]. .....	25
Obr. 18 Stabilizátor s pryžovými pouzdry po post-vulkanizaci [2]. .....	25
Obr. 19 Rozdělení lipidů [42]. .....	26
Obr. 20 Vzorec Sudanu III [42]. .....	27
Obr. 21 Vzorec ethanolu CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH [61]. .....	27
Obr. 22 Zbarvení voskových fází do červena pomocí Sudanu III [42]. .....	27
Obr. 23 Příprava reakce .....	28
Obr. 24 Proplachování v ethanolu .....	28
Obr. 25 Zbarvení voskových fází na povrchu technické pryže vzorku 1 do červena pomocí Sudanu III .....	29
Obr. 26 Zbarvení voskových fází na povrchu technické pryže vzorku 1,2 do červena pomocí Sudanu III .....	29
Obr. 27 Schéma MALDI [63]. .....	30
Obr. 28 Schéma hmotnostního spektrometru MALDI-TOF [67]. .....	31
Obr. 29 Ukázka přístroje Alicona IF-G5 .....	32
Obr. 30 Ukázka parametru Ra - podle [68,71]. .....	32
Obr. 31 Ukázka a porovnání parametrů Ra a Rq - podle [68,70]. .....	33
Obr. 32 Naměřená drsnost profilu pryžového pouzdra ihned po výrobě pouzdra. ....	33
Obr. 33 Naměřená drsnost profilu pryžového pouzdra po prvním týdnu. ....	34
Obr. 34 Naměřená drsnost profilu pryžového pouzdra po třetím týdnu. ....	34
Obr. 35 Naměřená drsnost profilu pryžového pouzdra po čtvrtém týdnu. ....	35
Obr. 36 Vyseparovaný vosk po čtvrtém týdnu na povrchu pryže. ....	36
Obr. 37 Vryp na povrchu technické pryže. ....	36

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Dělení polymerů - podle [9].....	9
Tab. 2 Složení kaučukové směsi - podle [10].....	11
Tab. 3 Hodnoty skelných přechodů vybraných pryží - podle [10,14,17]. ....	13
Tab. 4 Rozdělení urychlovačů do 4 skupin - podle [27].....	17
Tab. 5 Tabulka optimálních teplot, při které migrují na pryžový povrch - podle [35]. ....	20
Tab. 6 Porovnání metod a jejich parametrů .....	38