

# Možnosti míchání různých druhů PVB recyklátu

Bc. Leoš Bačovský

---

Diplomová práce  
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2011/2012

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Leoš BAČOVSKÝ  
Osobní číslo: T10731  
Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů  
Studijní obor: Inženýrství polymerů

Téma práce: Možnosti míchání různých druhů PVB recyklátu

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši na dané téma.
2. Připravte vzorky recyklovaného PVB z automobilových skel od různých výrobců.
3. Posuďte změnu vlastností PVB po jeho zpracování ve směsi recyklátů.
4. Diskutujte získané výsledky a vypracujte závěr.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. OSSWALD, T. A., et al. International Plastics Handbook: The Resource for Plastics Engineers [online]. Vyd. 4. Mnichov: Hanser Publishers, 2006 [cit. 2012-01-16]. 971 s. ISBN 978-1-56990-399-5. Dostupné z: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=3562&Vertical](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=3562&Vertical)
2. BUSCHOW, K. H. J., et al. Encyclopedia of Materials : Science and Technology [online]. Vyd. 1. [sv. I.] : Elsevier, 2001 [cit. 2012-01-16]. 12066 s. ISBN 978-0-08-043152-9. Dostupné z: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=1871&Vertical](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1871&Vertical)
3. SVOBODA, J. Studium vlastností polyvinylbutyralových fólií. Brno, 1987. Dizertační práce. VUT v Brně, Technologická fakulta.
4. DHALIWAL, A.K.; HAY, J.N. The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis. Thermochimica Acta [online]. 2002 [cit. 2012-01-16]. s. 245-255. ISSN 00406031. Dostupné z: <http://www.mendeley.com/research/characterization-polyvinyl-butylal-thermal-analysis/>
5. PIŠTĚK, D. Stanovení změn chemických vlastností PVB při různých typech degradací. Zlín: Fakulta technologická Univerzity Tomáše Bati, 2008. 81 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati.
6. Licencované elektronické databáze.

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. David Pištěk**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

**10. února 2012**

Termín odevzdání diplomové práce:

**14. května 2012**

Ve Zlíně dne 10. února 2012

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



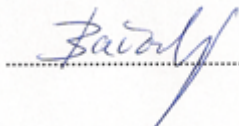
  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## 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 obhajoby <sup>1)</sup>;
- 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. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> 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 § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít 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 dne 10. 5. 2012



.....

---

<sup>1)</sup> 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 nevydělečně 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 nahlížení 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 rozmnoženiny.

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

<sup>2)</sup> 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 nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce 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).

<sup>3)</sup> 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 chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 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 výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá hledáním poměru recyklátu v polyvinylbutyralu (PVB) určeného pro aplikace vrstvených bezpečnostních skel (VBS) a nalezením nejvhodnějšího typu recyklace. VBS různých výrobců byla recyklována prostřednictvím delaminačních pochodů mokrého a suchého způsobu. Separovaný materiál PVB byl následně zamíchán mezi sebou a zpracován ve formě fólií. Takto připravené vzorky byly podrobeny optickým, mechanickým a dynamickým zkouškám. Konkrétně byly u vzorků PVB stanoveny hodnoty obsahu zbytkového skla, indexu žlutosti, propustnosti pro světlo, indexu toku taveniny, tvrdosti Shore D, zkoušek tahu a rázové houževnatosti tahem. Získané výsledky byly porovnány s komerčně dostupným PVB a mezi sebou navzájem.

Klíčová slova: vinylacetalové polymery, polyvinylbutyral, vrstvené bezpečnostní sklo, recyklace

## **ABSTRACT**

The main aim of this Master's Thesis is to research the ratio of recycled polyvinyl butyral in commercial PVB material, which is used for manufacture of layered safety glass (LSG) and to find the most suitable type of PVB recycling. LSG from different producers were recycled by wet and dry layer separation. The material (PVB) obtained from recycling of several LSG was mixed together and processed to the form of foil. Samples of foils were evaluated by optical, mechanical and dynamic assessment methods, specifically by determination of the content of residual glass, yellowness index, light transmission, melt flow index, Shore D hardness, and tensile strength and impact strength. Obtained results were compared with commercially available PVB and with each other.

Keywords: vinyl acetal polymers, polyvinyl butyral, layered safety glass, recycling

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu své diplomové práce Ing. Davidu Pištěkovi za podnětné připomínky, mnoho cenných rad a především vstřícný přístup.

Poděkování patří také mé rodině, přítelkyni a všem blízkým, a to zejména za neocenitelnou podporu během celého mého studia.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

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

Ve Zlíně dne 10. 5. 2012



# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 VINYLACETALOVÉ POLYMERY</b> .....	<b>12</b>
1.1 PVB A JEHO MOLEKULÁRNÍ STRUKTURA.....	14
1.1.1 Komerční třídy materiálu PVB .....	16
1.2 SYNTÉZA A PRODUKCE PVB .....	16
1.2.1 Výroba PVB za použití rozpouštědel .....	17
1.2.2 Výroba PVB ve vodní lázni .....	20
1.3 FYZIKÁLNÍ A MECHANICKÉ VLASTNOSTI PVB.....	21
1.3.1 Rozpustnost .....	21
1.3.2 Síťování.....	22
1.4 DEGRADACE MĚKČENÉHO POLYVINYL BUTYRALU .....	23
1.4.1 Tepelná a termooxidační degradace PVB .....	23
1.4.2 Mechanodegradace.....	24
1.4.3 Stárnutí PVB .....	24
1.5 APLIKACE MATERIÁLU PVB.....	25
1.5.1 Nátěrové hmoty a laky .....	25
1.5.2 Tiskařské barvy .....	27
1.5.3 Voděodolné textilie .....	27
1.5.4 Speciální aplikace.....	27
<b>2 VRSTVENÉ BEZPEČNOSTNÍ SKLO (VBS)</b> .....	<b>29</b>
2.1 HISTORIE VBS .....	29
2.2 PRODUKCE PVB FÓLIE .....	29
2.2.1 Změkčovadla .....	31
2.3 VÝROBA VBS .....	32
2.3.1 Adheze na rozhraní fází PVB – sklo .....	33
2.4 VLASTNOSTI A POUŽITÍ.....	34
<b>3 MOŽNOSTI RECYKLACE PVB</b> .....	<b>35</b>
3.1 RECYKLÁT Z VÝROBY PVB FÓLIE .....	35
3.2 ODPAD PŘI VÝROBĚ VBS (TRIM).....	35
3.3 REKUPERÁT VBS .....	36
<b>4 ANALYTICKÉ METODY</b> .....	<b>38</b>
4.1 INDEX TOKU TAVENINY (ITT) .....	38
4.2 TVRDOST SHORE D .....	38
4.3 TAHOVÁ ZKOUŠKA .....	39
4.4 ZKOUŠKY RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI TAHEM .....	40
4.5 UV-VIS SPEKTROSKOPIE .....	42
4.5.1 Index žlutosti .....	43
<b>5 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>44</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>45</b>
<b>6 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, MATERIÁLY A PŘÍSTROJE</b> .....	<b>46</b>



6.1	CHEMIKÁLIE.....	46
6.2	MATERIÁL.....	46
6.3	PŘÍSTROJE A VYBAVENÍ.....	46
<b>7</b>	<b>RECYKLACE VBS.....</b>	<b>48</b>
7.1	MOKRÝ RECYKLAČNÍ ZPŮSOB DELAMINACE .....	48
7.2	HOMOGENIZACE PVB FÓLIÍ .....	49
7.3	SUCHÝ RECYKLAČNÍ ZPŮSOB DELAMINACE .....	50
<b>8</b>	<b>PŘÍPRAVA VZORKŮ.....</b>	<b>51</b>
8.1	MÍCHÁNÍ SMĚSÍ NA LABORATORNÍM HNĚTIČI .....	51
8.2	LISOVÁNÍ DESTIČEK A VYSEKÁVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	52
8.2.1	Příprava vzorků pro zkoušky tahem a rázem .....	52
<b>9</b>	<b>METODY STANOVENÍ .....</b>	<b>53</b>
9.1	SPALOVÁNÍ VZORKŮ V MUFLOVÉ PEČI.....	53
9.2	STANOVENÍ INDEXU TOKU TAVENINY .....	53
9.3	STANOVENÍ TVRDOSTI (SHORE D).....	54
9.4	ZKOUŠKY MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ TAHEM .....	55
9.5	ZKOUŠKY DYNAMICKÝCH RÁZOVÝCH VLASTNOSTÍ TAHEM.....	55
9.6	STANOVENÍ INDEXU ŽLUTOSTI A SVĚTELNÉ PROPUSTNOSTI.....	56
<b>10</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>57</b>
10.1	STANOVENÍ OBSAHU ZBYTKOVÉHO SKLA .....	57
10.2	STANOVENÍ ITT U VZORKŮ RECYKLÁTU PVB.....	58
10.3	STANOVENÍ TVRDOSTI SHORE D.....	59
10.4	STANOVENÍ MECHANICKÝCH TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ.....	60
10.5	STANOVENÍ RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI V TAHU .....	62
10.6	STANOVENÍ INDEXU ŽLUTOSTI A PROPUSTNOSTI PRO SVĚTLO .....	63
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>65</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>68</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>73</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>77</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>78</b>

## ÚVOD

Stejně jako naše populace, tak i oblast materiálového světa prochází po staletí neustálým vývojem. 21. století je označováno „světem polymerních materiálů“. Tyto složité makromolekulární látky, jejichž základní stavební jednotky tvoří extrémně velké molekuly, jsou jedním ze základních článků nové technické revoluce, tzv. „éry polymerů“. Hovoříme o materiálech, které v současné době nacházejí průmyslového využití téměř ve všech oblastech lidské činnosti. [1]

První zmínky o vinylacetalových polymerech se datují rokem 1920 v Německu, kdy byly připraveny německými chemiky W. Haehnelem a W. O. Herrmannem za pomoci acetali-zace polyvinylalkoholu. Komeracionalizace těchto produktů na trhu spadá do let 1930 – 1940 a souvisí s hospodářským růstem tehdejší ekonomiky a snahou o rozvoj řady nových společností. Ovšem hlavním impulsem pro produkci vinylacetalových polymerů se stává rok 1936, kdy dochází k první aplikaci PVB jako mezivrstvy pro výrobu VBS. Od této doby se produkce polyvinylacetalů, zejména tedy PVB, každoročně zvyšuje. Nárůst produkce těchto materiálů se očekává i v příštích několika letech, a to zejména díky neustále se zvyšující celosvětové poptávce po automobilech, ve kterých se PVB stále hojně využívá jako mezivrstva ve VBS. Tato mezivrstva ve formě fólie zaručuje dostatečnou zvukovou i tepelnou izolaci, dobrou rezistenci vůči UV záření, výtečnou adhezi a transparentnost či vynikající odolnost proti průrazu cizím tělesem výsledného systému VBS. [2, 3, 4]

Stále se zvyšující celosvětová poptávka po automobilech má za následek růst objemu výroby PVB fólie i VBS. Odpady či odřezky vznikající jak při výrobě PVB fólie a VBS, tak i vlivem samotného znehodnocení výsledných systémů mají negativní vliv na životní prostředí a nevhodné zacházení se surovinami. Smysl současného polymerního výzkumu spočívá zejména v modifikaci již existujících polymerů a dosažení lepších mechanických vlastností, snížení zdravotních rizik či redukci degradačních procesů výsledného systému. Druhou a nezbytnou součástí tohoto výzkumu je i řešení otázky materiálové recyklace, která představuje úsporu obnovitelných i neobnovitelných zdrojů a snížení dopadu na životní prostředí ve smyslu lepšího nakládání jak s odpadními surovinami, tak s již nevyhovujícími materiály. [1, 3, 5]

Je tedy nutné najít vhodné recyklační techniky, jež by neovlivňovaly výsledné vlastnosti materiálu PVB a dovolily tak jeho opětovné využití ve VBS či ostatních průmyslových aplikacích.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 VINYLACETALOVÉ POLYMERY

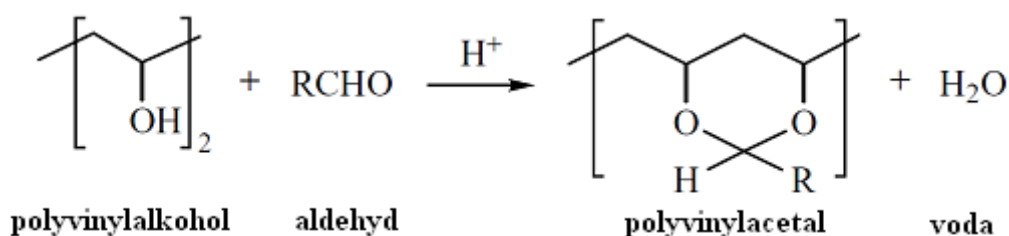
Polyvinylacetalové jsou složité makromolekulární látky, které díky jejich struktuře můžeme začlenit do početné skupiny polyvinylesterů. Kromě již zmiňovaných polyvinylacetalů řadíme do třídy vinylesterových polymerů také: [2]

- polyvinylacetát (PVAC) a kopolymery vinylacetátu;
- polyvinylalkohol (PVAL).

Všechny výše zmiňované látky polyvinylesterových skupin jsou připravované prostřednictvím polymerace monomerních jednotek vinylesterů. [2]

### Příprava vinylacetalových polymerů

Obecně se vinylacetalové polymery připravují za pomoci hydrolýzy polyvinylacetátu na polyvinylalkohol a jeho následnou reakcí s aldehydem v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Reakce aldehydu s alkoholem, v tomto případě polyvinylalkoholem, přináší nestabilní hemiacetal. Ovšem úplná kondenzace spojená se ztrátou vody silně upřednostňuje tvorbu cyklických acetalů. Jak hydrolýza, tak i acetalizace, mohou být provedeny dvěma způsoby, a to buď postupně, nebo současně. [2, 3]



Obrázek 1: Acetalizace PVAL [3]

Na obrázku 1 je možno vidět acetalizační reakci polyvinylalkoholu s aldehydem v přítomnosti kyselého katalyzátoru za vzniku polyvinylacetalu s nízkomolekulárním přebytkem vody.

Polyvinylacetalové je možno připravit polymeranalogickou reakcí pouze z polyvinylalkoholu, a to za pomoci 3 různých variant postupu: [2, 5]

- acetalizací různých aldehydů i jejich směsí;
- acetalizací k dosažení žádaných vlastností do různého stupně;
- čistý PVAL vychází surovinou či produkty neúplné hydrolýzy PVAC.

Výsledný produkt acetalizace obsahuje 3 různé druhy skupin, zejména pak hydroxylové, acetátové a acetalové, přičemž nejvíce převažují skupiny acetalové. [2]

### **Obecné vlastnosti polymerů na bázi vinylacetalů**

Do této skupiny makromolekulárních látek, kromě již výše zmiňovaného polyvinylbutyralu, řadíme také polyvinylformal (PVF). Tyto dva materiály se tak stávají jedinými zástupci skupiny polyvinylacetalů, které nacházejí technického využití. [3, 5]

Všeobecně lze říci, že vlastnosti polyvinylacetalů silně závisí na: [2, 3, 5]

- polymeračním stupni výchozího polyvinylacetátu;
- reesterifikačním stupni;
- povaze použitého prostředí a aldehydu;
- acetalizačním stupni.

Se stoupající molekulovou hmotností použitého aldehydu klesá hodnota  $T_m$  vzniklého polyvinylacetalu při stejném výchozím polyvinylalkoholu, přičemž se zvyšujícím se acetalizačním stupněm dochází také ke snižování hodnoty  $T_m$ . [2, 3, 5]

Polyvinylacetal tvoří pevné, nepoddajné materiály, které se obtížně zpracovávají bez použití rozpouštědel či plastifikátorů. Mechanické vlastnosti a samotná rozpustnost závisí na 3 důležitých faktorech, jako jsou: [2, 3, 5]

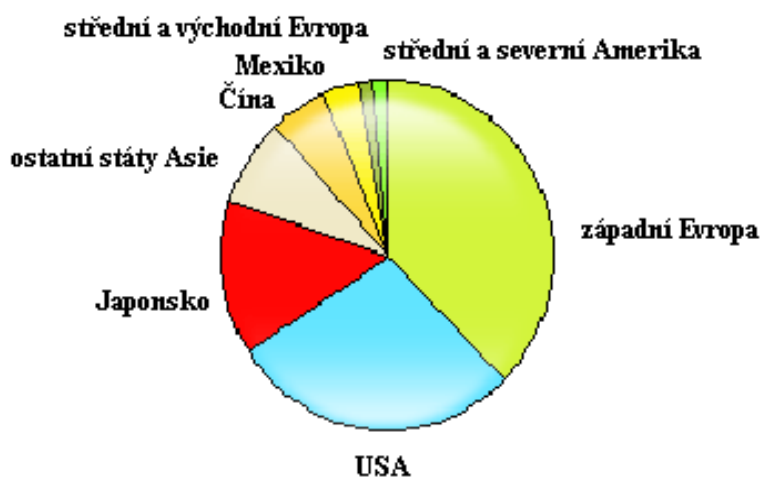
- molekulová hmotnost;
- stupeň acetalizace;
- délka řetězce použitého aldehydu.

Vyšší aldehydy nám oproti nižším dodávají tzv. měkčí produkty. Tzn. produkty vykazující lepší rozpustnost a nižší pevnost v tahu. [2, 3]

Všeobecně lze také říci, že při vyšších teplotách polyvinylacetal sítují a v kyselém prostředí jsou náchylné k hydrolýze, ostatně jako všechny acetal. Současně v přítomnosti kyslíku dochází k oxidaci uvolněného aldehydu, čímž dochází ke zvyšování kyselosti a autokatalytickému urychlování odbourávání. Za účelem stabilizace se tyto materiály opatřují přísadami alkálií a antioxidantů. [3]

Polyvinylacetalý na bázi polyvinylbutyralu či polivinylformalu nacházejí využití při aplikacích, kde je žádána houževnatost, pružnost, optická čírost, stálost na světle či vynikající adheze (zvláště pak ke sklu nebo kovu). [3, 5]

Nejdůležitějším ze série polymerů na bázi vinylacetalů je právě polyvinylbutyral, který představuje až 90 % produkce všech polyvinylacetalů. [6]

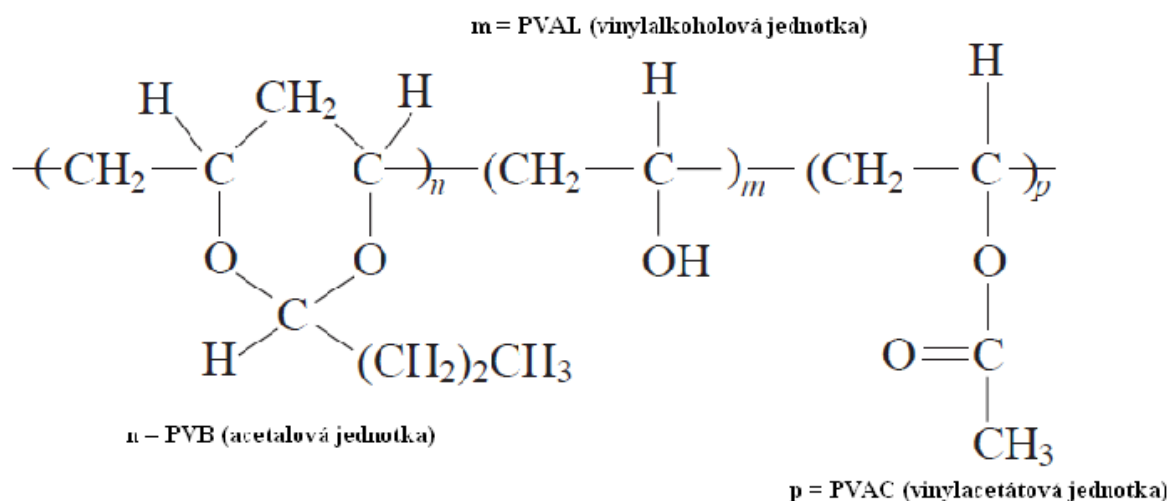


Obrázek 2: Celosvětová produkce PVB (2009) [7]

Na obrázku 2 můžeme vidět grafické znázornění celosvětové produkce polyvinylbutyralu pro rok 2009. Z grafu je patrné, že největšími producenty a zároveň nejsilnějšími hráči na materiálovém trhu s polyvinylbutyralem jsou státy západní Evropy (nejvíce Německo), USA a Japonsko. Zvláště německé firmy Wacker či Kuraray Specialities Europe (KSE) a americké firmy Solutia či DuPont, mající své pobočky po celém světě, s ročním obrátem ve výši přes 100 miliónů €, se staly absolutní světovou špičkou v produkci polyvinylbutyralu. [3]

## 1.1 PVB a jeho molekulární struktura

Z hlediska klasifikace materiálu se jedná o termoplastický polymer, který řadíme do již výše zmiňované skupiny polyvinylacetalů. Hovoříme také o amorfní, převážně lineární makromolekulární látce, jejíž konstituce je tvořena statisticky náhodně rozptýlenými charakteristickými skupinami polymerních meziproduktů. [2, 8]



Obrázek 3: Molekulová struktura PVB [9]

Na obrázku 3 můžeme vidět chemickou strukturu materiálu PVB. Je tedy patrné, že celá skladba je tvořena pouze třemi elementy, a to uhlíkem, vodíkem a kyslíkem.

Výsledný produkt PVB je zastoupen 3 náhodně rozmístěnými funkčními skupinami v procentuálním vyjádření: [3, 8]

- acetalové jednotky 70 – 88 %;
- vinylalkoholové jednotky 11 – 25 %;
- vinylacetalové jednotky 0 – 2,5 %.

Poměrné množství 3 náhodně se vyskytujících funkčních skupin a molekulová hmotnost jsou klíčové faktory, které zásadně ovlivňují výsledné vlastnosti materiálu PVB. Obecně lze říci, že komerčně se připravují pouze 2 typy PVB a to: s vysokým obsahem vinylalkoholových jednotek (17 – 25 hm. %) nebo s nízkým obsahem (11 – 14 hm. %) vinylalkoholových jednotek. [3]

Hmotnostní průměr molární hmotnosti, závisející na typu komerčního PVB, se pohybuje v rozmezí od 30 000 do 350 000 Da. Některé typy PVB vykazovaly v oblastech vyšších molekulových hmotností náznaky bimodality, což má za následek ovlivnění povrchové kvality vytlačované fólie spojené se samotným povrchovým lomem taveniny. [8, 10]

Hustota daného polymeru nabývá hodnot od 1,07 do 1,2 g/cm<sup>3</sup>. [10]

Neacetalizované hydroxylové skupiny se účastní tvorby intra nebo intermolekulárních vodíkových vazeb. Intermolekulární vodíkové můstky napomáhají vzájemnému spojování

makromolekul a celý systém se tak stává odolnější proti případnému rozmotání nebo přemyku řetězců navzájem. Hydroxylové skupiny hlavního řetězce mohou na povrchu polárního základu vytvářet vodíkové a kovalentní vazby. Tyto vazby jsou pak z velké části zodpovědné za výjimečnou adhezi celého systému PVB, které se nejvíce využívá při výrobě vrstvených bezpečnostních skel. Předpokládá se, že vodíkové a silyl alkyléterové kovalentní vazby vznikají mezi hydroxylovými a silanolovými skupinami na fázovém rozhraní mezivrstvy PVB – sklo. Celý princip adheze bude blíže popsán v kapitole výroby vrstvených bezpečnostních skel. [3]

### 1.1.1 Komerční třídy materiálu PVB

Jak již bylo řečeno, v dnešní době se produkcí PVB zabývá hned několik světově uznávaných firem. [3]

Tabulka 1: Největší světoví producenti materiálu PVB [3]

společnost (původ)	globální rozmístění hlavních centrál	produkt
<b>Solutia (USA)</b>	Trenton (MICH), Springfield (MASS), Antverpy (BEL)	BUTVAR
<b>DuPont (USA)</b>	Fayetteville (N.C.), Parkersburg (W.VA.)	BUTACITE
<b>Kuraray Specialities Europe (GER)</b>	Frankfurt nad Mohanem (GER)	MOWITAL
<b>Wacker (GER)</b>	Burghausen (GER)	PIOLOFORM B
<b>Sekisui (JAP)</b>	Koga, Shiga (JAP)	S-LEC

V tabulce 1 můžeme vidět výčet komerčních produktů, lokaci hlavních centrál a původ společností, jež se zabývají výrobou PVB. Tyto společnosti dodávají na trh materiál PVB v různých stupních, tzv. třídách, které nabízejí širokou paletu produktů o pestrých molekulových hmotnostech a viskozitách. Jednotlivé třídy se od sebe liší obsahem vinylalkoholových, acetalových a vinylacetalových jednotek. [10, 11]

## 1.2 Syntéza a produkce PVB

Přestože existuje celá řada potencionálních metod výroby vinylacetalového polymeru polyvinylbutyralu, v praxi nacházejí komerčního využití pouze 2 základní postupy. Jedná se o procesy: [3]

- výroba PVB s použitím rozpouštědel – rozpouštědlový způsob;
- výroba PVB ve vodní lázni – vodný způsob.



Celý proces tzv. rozpouštědlového způsobu výroby PVB spočívá v tom, že utváření acetalu je spojeno s procesem rozpouštění v organickém rozpouštědle. Podstatou druhého, tzv. vodného způsobu, je vysrážení acetalu během reakce aldehydu s vodným roztokem polyvinylalkoholu. [3]

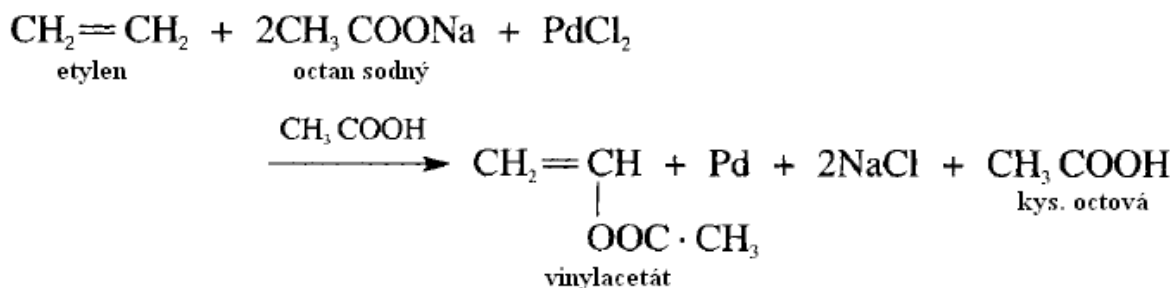
### 1.2.1 Výroba PVB za použití rozpouštědel

#### 1) Příprava vinylacetátového monomeru

Existuje několik způsobů přípravy monomeru vinylacetátu: [5, 12]

- adice kyseliny octové na acetylen (Zn katalyzátory);
- reakce acetaldehydu s acetanhydridem (katalyzátory minerálních kyselin);
- tepelný rozklad etylidendiacetátu (katalyzátor kyseliny benzosulfonové);
- reakce acetaldehydu a acetylchloridu v přítomnosti pyridinu.

Výše zmíněné metody přípravy vinylacetátového monomeru jsou spíše zastaralé. V současné době se vinylacetát ve velkém množství připravuje oxidací etylenu. Jedná se o tzv. Wackerův katalytický proces, při němž dochází k přímé oxidaci etylenu na vinylacetát. Celý proces probíhá při teplotě 100 – 130 °C za účasti katalyzátorů Pd a Cu. Za účelem zlepšení selektivity reakce a potlačení hydrolyzy esteru se do reakce přidává octan sodný. [12, 13]



Obrázek 4: Wackerův proces výroby vinylacetátu [12]

Celý proces lze provést v kapalně nebo plynné fázi. Wackerův cyklus můžeme vidět na obrázku 4. [12]

#### 2) Polymerace vinylacetátu na PVAC

Polyvinylacetát lze připravovat radikálovou polymerací s provedením v roztoku, suspenzi nebo emulzi. V našem případě je k vinylacetátovému monomeru přidáván iniciátor peroxi-

dového typu, emulgátor v podobě etanolu a dochází k radikálové polymeraci emulzního způsobu. Celá reakce probíhá při 70 °C po dobu 4 hodin. Za účelem dosažení lepší kontroly nad celým procesem a získání menších částic polymeru dochází k postupnému přidávání jednotlivých přísad v různých časových intervalech během celého průběhu výroby. Jedná se o značně exotermní reakci, která si žádá nutnost chlazení. Výsledné vlastnosti polymeru jsou značně ovlivněny třemi faktory: [2, 3, 12]

- rychlost míchání;
- reakční teplota;
- rychlost přidávání monomeru.

### 3) Hydrolýza PVAC na PVAL

Základem hydrolytického procesu je transformace vinylacetátových skupin na vinylalkoholové. Transesterifikační reakcí tedy dochází ke zmydelnění PVAC v přítomnosti etanolu a katalyzátoru minerální kyseliny a následného vzniku PVAL. [14]

Vzájemné interakce katalyzátoru a výsledných hydroxylových skupin ovlivňuje: růst formací hydroxylových skupin a nárůst akcelerace hydrolýzy. [14]

Vzhledem k tomu, že během hydrolýzy dochází ke štěpení větvení polymeru v místě acetátových skupin, bude mít PVAL nižší molekulovou hmotnost než PVAC, ze kterého je vyroben. [15]

Jelikož požadované vlastnosti konečného PVB vyžadují nízký obsah PVAC, nemůže být použit souběžný proces hydrolýzy a acetalizace. Oba procesy musí být provedeny samostatně, a to v oddělených operacích. [3]

### 4) Acetalizace PVAL

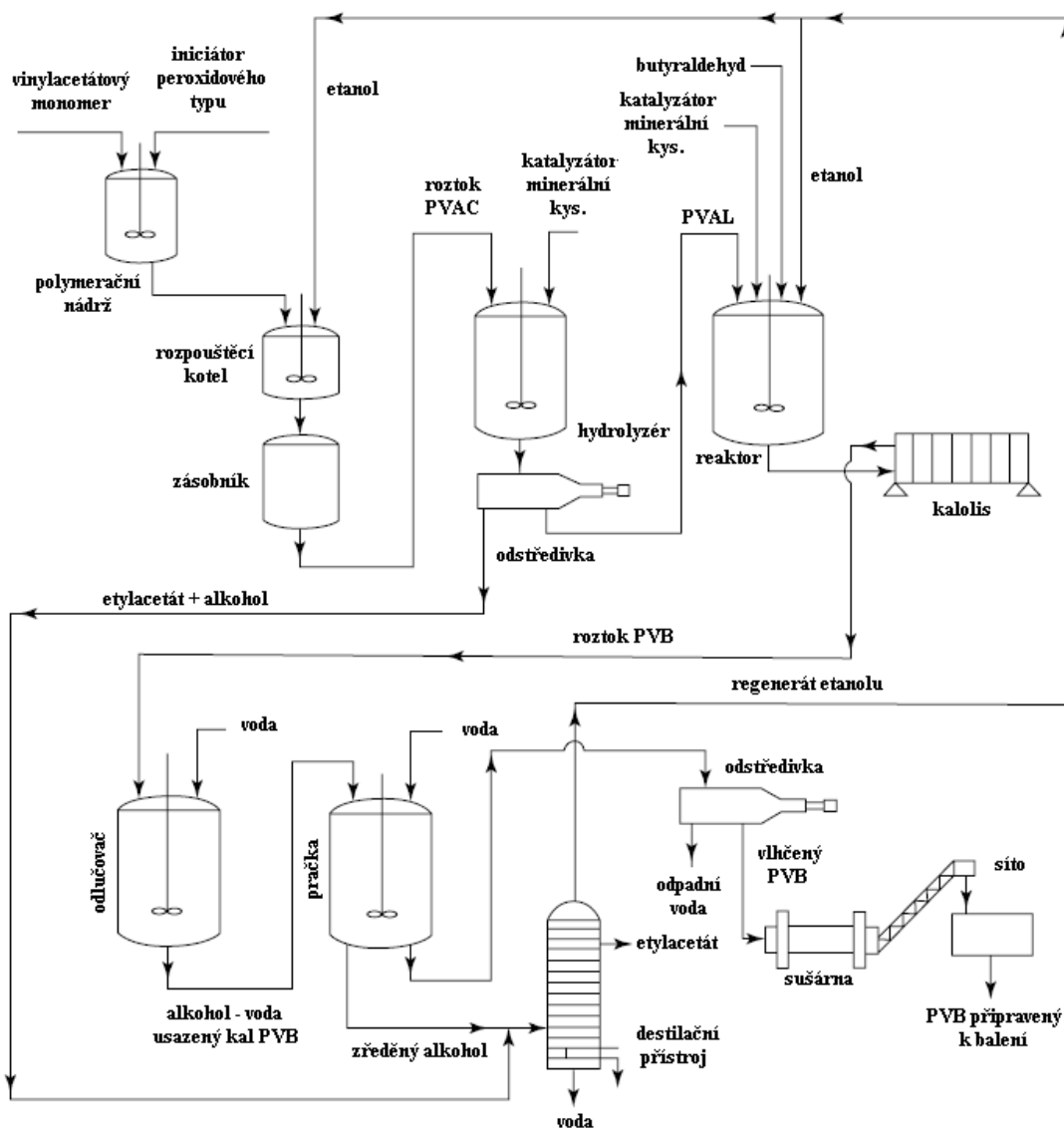
Po opětovném smíchání PVAL s etanolem a zahřívání s butyraldehydem a katalyzátorem minerální kyseliny, dochází v reaktoru k acetalizaci. Acetalizační reakce postupuje v procesu ve směru rozpouštění. Usazený kal PVAL se rozpouští jako PVB v etanolové reakční směsi. Na základě dokončení reakce acetalizace dochází k neutralizaci kyselého katalyzátoru prostřednictvím neutralizačních činidel, jako jsou: NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, KOH či Ba(OH)<sub>2</sub>. PVB je vysrážen ve vodě během procesu neutralizace. [3, 16, 17]

Po skončení procesu acetalizace dochází k separaci PVB a jeho praní. Pomocí pracích cyklů je třeba odstranit kyselé katalyzátory, soli a také dosáhnout vyšší zásaditosti v oblasti

pH, zejména z důvodů lepší tepelné stability výsledného systému PVB. Nakonec je PVB sušen, dopravován k balicí lince a paletizován. [3, 17]

Za účelem zvýšení průměrné molekulové hmotnosti a polydisperzity PVB se v průběhu acetalizace mohou přidávat malá množství dialdehydů či trialdehydů. [2]

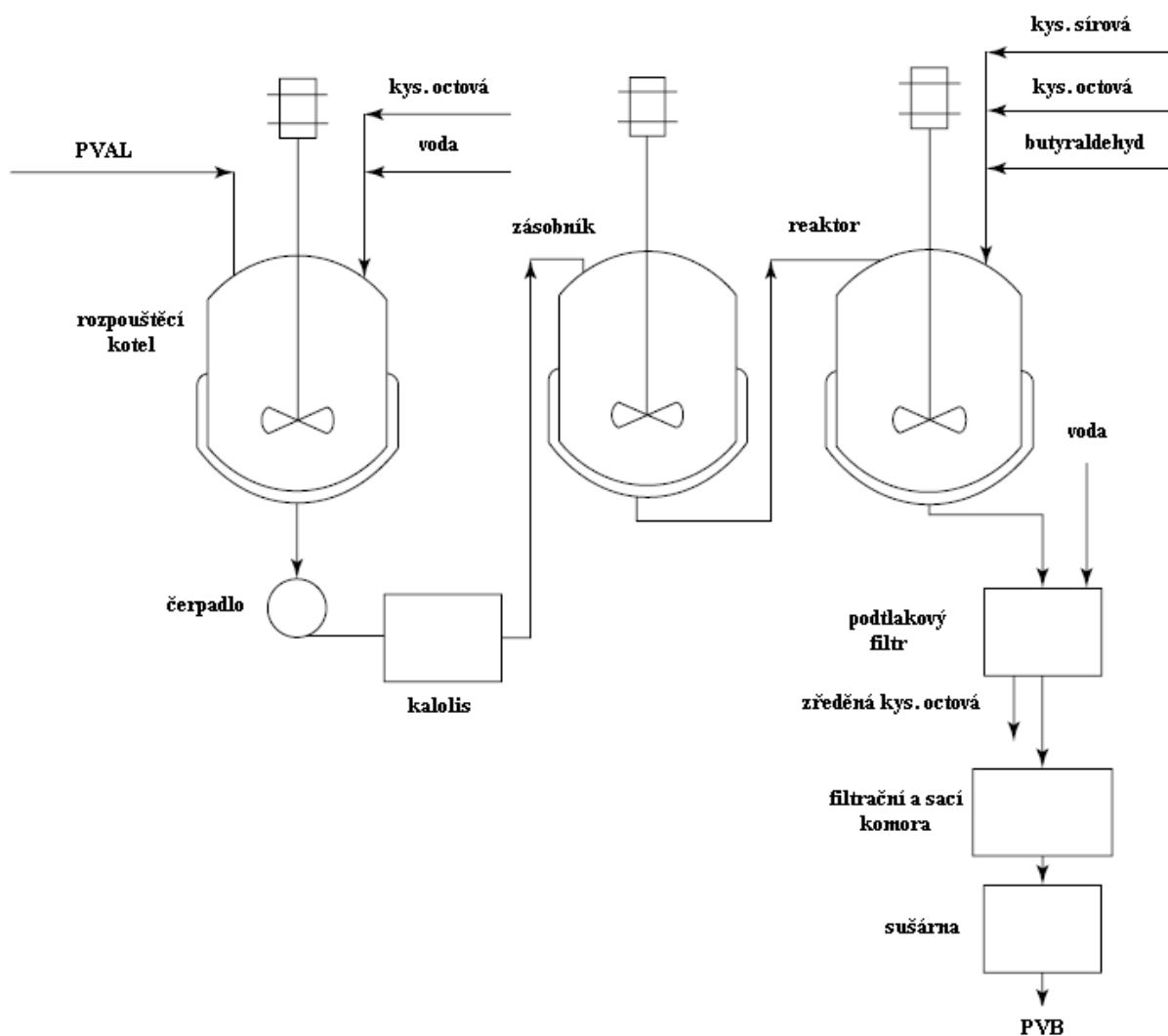
Vedlejší produkt rozpouštědlového způsobu výroby PVB, etylacetát, může být po samotném přečištění prodán jako další výrobek procesu. Regenerát etanolu putuje na samotný začátek výrobního cyklu PVB, kde se opětovně využívá. Tyto faktory poněkud kompenzují náklady na chod všech procesů (polymerace, hydrolýza, acetalizace) v jednom výrobním závodě. Technologické schéma výroby PVB za použití rozpouštědel můžeme vidět na obrázku 5. [3]



Obrázek 5: Technologické schéma výroby PVB rozpouštědlovým způsobem [3]

### 1.2.2 Výroba PVB ve vodní lázni

Při vodném způsobu výroby PVB dochází nejprve k rozpuštění PVAL ve vodě nebo ve vodném roztoku kyseliny octové. Poté je celá směs přečerpána do zásobníku a dávkována do reaktoru, kde dochází k okyselení kyselinou sírovou a octovou a následné reakci s butyraldehydem. Během acetalizace je PVB za neustálého míchání vysrážen z reakční směsi. Na závěr celého procesu se výsledný produkt PVB promývá a suší. Technologické schéma výroby PVB ve vodní lázni můžeme vidět na obrázku 6. [3]



Obrázek 6: Technologické schéma výroby PVB ve vodní lázni [3]

Vzhledem k nižší počáteční kapitálové investici je výrobcům stále více preferován vodný způsob výroby materiálu PVB. I přes negativní vliv rozpouštědel na životní prostředí se v poslední době stále více přiklánějí názory odborníků k rozpouštědlovému způsobu výroby, a to zejména z důvodů poměrně vysoké ceny PVAL a atraktivnějších ekonomických výnosů z celého procesu. [3]

### 1.3 Fyzikální a mechanické vlastnosti PVB

Společnosti zabývající se výrobou PVB dodávají na trh různé třídy tohoto materiálu, které se vyznačují širokým rozsahem fyzikálních a chemických vlastností. Obecně lze říci, že stupeň acetalizace a polymerace do značné míry ovlivňují důležité vlastnosti jednotlivých typů PVB. Hovoříme zejména o rozpustnosti, filmotvorných vlastnostech či schopnosti mísit se a reagovat s dalšími látkami. [10, 11, 18]

Substitucí butyralových skupin za acetátové získáme mnohem hydrofobnější materiály s vyšší odolností vůči tepelnému rozkladu. Současně nám také vzrůstá houževnatost a adheze k různým materiálům. Odolnost vůči vodě se tedy zvyšuje s přibýtkem acetalových skupin. Třídy PVB vykazující vysoký stupeň acetalizace a nízkou sorpci vody, nacházejí průmyslového využití při aplikacích voděodolných nátěrů. [3, 10, 18]

Se současným zvyšováním stupně acetalizace dochází k poklesu polaritě molekuly. Třídy PVB s nižší polaritou se vyznačují vynikající rozpustností v nepolárních rozpouštědlech. Naopak hydrofilnější, polárnější typy se lépe rozpouštějí v rozpouštědlech polárních. [2, 9]

Růst teploty skelného přechodu  $T_g$  je ovlivněn 2 faktory: [3, 19]

- polymerační stupeň respektive jeho zvýšení;
- snížení počtu acetalových skupin.

Ideální hodnota teploty skelného přechodu PVB se pohybuje v rozmezí 65 – 75 °C. [3]

Viskozita taveniny a roztoku se zvyšuje společně s molekulovou hmotností a obsahem vinylalkoholu. Třídy s nejnižší viskozitou nacházejí využití při výrobě povlaků a filmů za pomoci technologie sprejování. [10, 18, 20]

Růst mechanických vlastností (pevnost v tahu, rázová houževnatost a modul pružnosti) je doprovázen zvyšujícím se obsahem hydroxylových skupin a molekulové hmotnosti. Současně také dochází ke snížení celkové zpracovatelnosti materiálu. [3, 19, 20]

#### 1.3.1 Rozpustnost

Jedná se o fyzikální vlastnost materiálu, která nám popisuje schopnost dané látky rozpouštět se v daném objemu (rozpouštědle). V případě rozpouštění PVB ve vhodném rozpouštědle bude nejprve docházet k botnání samotného polymeru. Tento proces je zapříčiněn rozdílnou rychlostí difuze systémů rozpouštědlo – polymer a polymer – roztok. Jelikož si polymerní řetězce zachovávají soudržnost i při pohlcení značného množství rozpouštědla,

úplné rozpouštění nastává až po dostatečném oddálení makromolekulárních segmentů. [2, 21]

PVB je tedy dobře rozpustný v alkoholech, glykolech a vybraných směsích polárních a nepolárních rozpouštědlech. Jak již bylo řečeno, komerční třídy PVB s vyšším hydroxylovým obsahem (17 – 20 hm. %) se budou lépe rozpouštět v polárních rozpouštědlech (metanol). Naopak třídy PVB vykazující nižší hydroxylový obsah (10 – 13 hm. %) mají lepší rozpustnost v rozpouštědlech nepolárních (aceton, toluen). [3, 5]

Ve směsi s alkoholy je PVB také rozpustný v esterech, dioxanech, ketonech, aromatických a chlorovaných uhlovodících. Rozpouští se účinkem silných kyselin, ovšem je schopen odolat útoku silné alkálie. PVB se vyznačuje vysokou odolností vůči alifatickým uhlovodíkům, minerálním, živočišným a rostlinným olejům s výjimkou ricínového oleje. [3, 5]

### 1.3.2 Síťování

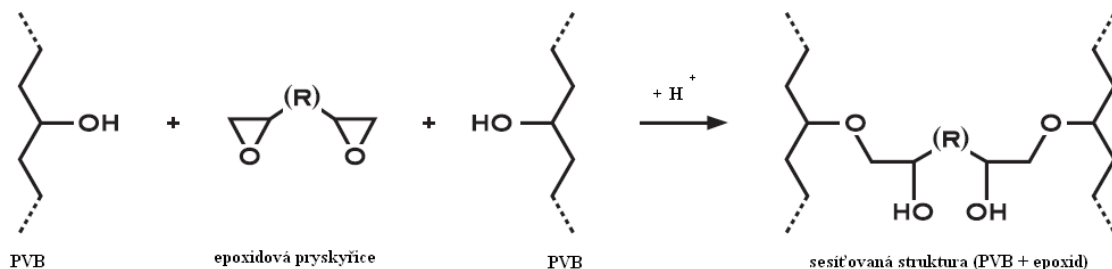
Hovoříme o chemickém procesu, jehož prostřednictvím za speciálních podmínek (zvýšená teplota či přidavek síťujících činidel) dochází k tvorbě příčných vazeb s následným růstem sesíťované struktury. Výsledkem celého procesu jsou materiály, které vykazují výhodnější mechanické vlastnosti (pružnost, houževnatost) a lepší tepelnou stabilitu. [21, 22]

Schopnost PVB vytvářet sesíťované struktury závisí na počtu hydroxylových skupin, dostupných pro reakci síťování. Volné hydroxylové skupiny tudíž představují místo chemické reaktivity, jehož prostřednictvím dochází ke spojování řetězců a tvorbě sítí. Celý proces může probíhat za zvýšené teploty nebo v přítomnosti kyselých katalyzátorů. [3, 18]

Materiály PVB jsou značně kompatibilní s celou řadou vytvrzovacích reaktoplastických materiálů, jako jsou: fenolové, močovinnové, melaminové i epoxidové pryskyřice či množství dialdehydů nebo diizokyanátů. [3, 10, 20]

Obecně lze říci, že začlenění již malého množství PVB do reaktoplastické kompozice přináší rapidní nárůst houževnatosti, pružnosti a adheze výsledného systému. Nebo v druhém případě, zakomponováním nepatrného množství reaktoplastů do matrice PVB, získáme materiál vykazující lepší tepelnou stabilitu, vyšší odolnost vůči rozpouštědlům a celkovou vyváženost vlastností. Je zřejmé, že vlastnosti výsledných systémů jsou silně závislé na typu a množství použitého síťovadla. [3, 19, 20]

Síťovací činidla fenolového, epoxidového či melaminového typu jsou hojně využívány při produkci vysoce kvalitních vypalovacích laků na bázi PVB. Reakční schéma PVB a epoxidu za vzniku síťové struktury můžeme vidět na obrázku 7. [10]



Obrázek 7: Síťovací reakce PVB s pryskyřicí epoxidového typu [18]

## 1.4 Degradace měkčeného polyvinylbutyralu

Obecně lze říci, že degradace je proces, při kterém vlivem používání, výroby, zpracování či účinku prostředí dochází k znehodnocení samotného materiálu, respektive ke ztrátě jeho požadovaných vlastností. Existuje několik typů degradací, které se liší průběhem a typem iniciačních faktorů. Hovoříme zejména o mechanických, chemických, tepelných, termooxidačních, fotooxidačních, radiačních či katalyzovaných enzymových degradacích. [23]

### 1.4.1 Tepelná a termooxidační degradace PVB

PVB se vyznačuje dostatečnou tepelnou stabilitou, díky které nacházejí tyto materiály využití v mnoha aplikacích každodenního života. Celý mechanismus tepelné degradace PVB byl náležitě prostudován a popsán prostřednictvím kombinace měřicí techniky plynové chromatografie, hmotnostní spektrometrie, (IR) infračervené spektroskopie či termogravimetrie (TGA). Při teplotě 280 °C v přítomnosti kyslíku dochází u vzorku PVB k významné ztrátě stupně molekulové hmotnosti. V prostředí dusíku nastává tato ztráta až při 320 °C. [3]

Při nižších teplotách (delší expozice) za přístupu kyslíku dochází u PVB k jeho termooxidační degradaci, která je spojená s tvorbou nenasycených vazeb a síťováním samotného polymeru. Tento proces způsobuje ztrátu rozpustnosti, barevné změny či nárůst hodnot  $T_g$ . Eliminace bočních skupin PVB, spojená s porušením acetalového kruhu, nastává až při teplotě 280 °C prostřednictvím volného radikálového mechanismu. Vysoce reaktivní volné radikály ihned reagují s kyslíkem za vzniku nestabilních peroxidů vodíku, které následně přecházejí na stabilnější karbonylové (C=O) skupiny. Na odolnost polymeru vůči

O<sub>2</sub> má vedle chemického složení materiálu i vliv difuze a rozpustnosti O<sub>2</sub> v celém systému. [3, 23]

V první fázi tepelné degradace PVB v prostředí dusíku (od 320 °C do 355 °C) dochází k eliminaci vody z vinylalkoholových jednotek a k následné tvorbě malého množství butyraldehydu. Druhá fáze této tepelné degradace (355 – 455 °C) je spojena s eliminací bočních skupin a samotným rozštěpením hlavního řetězce polymeru, během něhož je již většina materiálu degradována. Aktivační energie procesu degradace za přítomnosti kyslíku je mnohem menší než v prostředí dusíku. A to zejména z toho důvodu, že reakční mechanismy v přítomnosti O<sub>2</sub> přinášejí struktury, jež jsou více náchylné k samotné degradaci. [3]

#### 1.4.2 Mechanodegradace

Při zpracování polymeru (válcování, vytlačování, hnětení) dochází k jeho mechanickému namáhání, které se projevuje zkracováním či trháním makromolekulárních řetězců. V případě měkkého PVB hovoříme o ztrátě mechanických vlastností (pevnost v tahu), viskozity či indexu žlutosti. Míra této degradace je silně závislá na teplotě zpracování, intenzitě mechanické energie a koncentraci kyslíku. [23, 24]

Zpracováním PVB při teplotách do 100 °C dochází vlivem smykového namáhání k mechanickému trhání řetězců polymeru a vzniku volných radikálů. Obdobně jako u výše zmíněné termooxidační degradace i zde se z reaktivních radikálů a molekul kyslíku utvářejí nestabilní hydroperoxydy, jež přecházejí na stabilnější karbonylové skupiny. Zvyšováním teploty zpracování dochází v souvislosti se snížením účinnosti plastikace materiálu i ke snížení smykového namáhání materiálu. Současně se také čím dál více začíná projevovat termooxidační degradace materiálu, spojená s tvorbou karbonylových skupin z volných radikálů. [24]

Ve studiích bylo zmeřeno, že optimální podmínky zpracování materiálu PVB jsou kolem 150 °C. Za těchto teplotních podmínek nedocházelo k výraznému zhoršení mechanických vlastností, viskozity i indexu žlutosti výsledného systému. [24]

#### 1.4.3 Stárnutí PVB

Jedním z dalších způsobů degradace PVB je ztráta molekulové hmotnosti a tím i zhoršení mechanických vlastností, světelné propustnosti či indexu žlutosti vlivem povětrnostního stárnutí polymeru. Celkový průběh tohoto procesu je zcela obdobný jako u ostatních výše zmíněných degradací (vznik karbonylových skupin). Dlouhodobější zatížení PVB fólie



vlivem povětrnostního stárnutí může vést k vyplavování a odpařování rozpouštědla ze systému. Prostřednictvím uměle vytvořeného povětrnostního stárnutí v laboratorních podmínkách po dobu 264 hodin bylo zjištěno, že obsah změkčovadla se snížil z 23 % na výslednou hodnotu 16 %. K těmto typům degradací nedochází u PVB fólie aplikované v systému VBS, a to zejména z důvodu absence iniciačního činidla  $O_2$ . [25]

Materiál PVB také podléhá hydrolyze, při které dochází k hydrolytickému štěpení 1,3 - dioxanového kruhu za vzniku nízkomolekulárních látek butyraldehydu, butenalu, kyseliny octové či dalších degradačních produktů. Výsledný řetězec PVB tak obsahuje pouze hydroxylové skupiny. [26]

## 1.5 Aplikace materiálu PVB

PVB je všestranný materiál, který nachází využití v mnoha průmyslových aplikacích. Určujícím faktorem při zařazení jednotlivých typů materiálu PVB pro dané aplikace je míra viskozity. Nejvíce se materiál PVB využívá při výrobě vrstvených bezpečnostních skel (této aplikaci bude věnována samostatná kapitola). [2, 3]

### 1.5.1 Nátěrové hmoty a laky

Moderní nátěry a laky musí kromě dobré adheze vykazovat i řadu dalších vlastností, jako jsou: snadná manipulovatelnost, vynikající kompatibilita s ostatními pojivy a ochrana proti korozi. Díky vynikající kompatibilitě (fenolové, melaminové, epoxidové pryskyřice, aminy a izokyanáty) a dobré adhezi je právě PVB dobrým základem při výrobě nátěrových hmot a laků. Pro tyto aplikace lze využít i recyklovaný materiál PVB z vrstvených bezpečnostních skel. [3, 18]

#### *Ochranné nátěry*

Filmy z nízkoviskózního PVB se vyznačují dobrou adhezí k povrchu oceli, železa, hliníku a dalších lehkých kovů. Díky tomu nacházejí využití jako základní nátěry na kovy a protikorozi ochrana hliníkových fólií. Základní nátěr je tvořen směsí PVB, rozpouštědla (etanol s příměsí izopropylalkoholu), pigmentu a kyseliny fosforečné jako pasivačního činidla. Takto získaný nátěr se vyznačuje vynikající adhezí, dobrou kompatibilitou s různými barvami a jinými nátěrovými látkami a odolností vůči korozi po dobu 3 měsíců až 1 roku. [2, 11, 18]

Kombinací výše zmíněného základního nátěru a kopolymeru vinylacetát – vinylchlorid společně ve směsi s oxidem měďnatým a kalafunou získáme povlak, který je schopen odolávat slané mořské vodě. Tento nátěr se hojně využívá v lodním průmyslu, při výrobě dálkových potrubí a zásobníků olejů. [2, 5]

### ***Vypalovací laky a reaktivní základní nátěrové hmoty***

Středně viskózní PVB lze použít při výrobě lesklých a pololesklých na vzduchu schnoucích, vysoce adhezivních vrchních nátěrů. Jedná se o tzv. vypalovací laky vyznačující se vynikající chemickou a mechanickou odolností. Obvykle se připravují kombinací fenolformaldehydových, močovinoformaldehydových nebo melaminofomaldehydových pryskyřic. [2, 3, 18]

Reaktivní základní nátěrové hmoty tvoří středně viskózní typy PVB, kyselina fosforečná a aktivní antikorozi pigment (tetraoxychroman zinečnatý). Aplikace filmů se provádí pomocí rozprašovací pistole. Výsledná tloušťka jedné vrstvy filmu se pohybuje v rozmezí od 8 do 15  $\mu\text{m}$ . Účelem celého procesu je podpora adheze mezi substrátem (kov) a následným nátěrem, poskytnutí dočasné ochrany proti korozi. Adhezi mezi kovem a reaktivním nátěrem zabezpečuje komplex PVB – pigment –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . [3, 11, 18]

### ***Specifické aplikace***

PVB se využívá při povrchových úpravách plastových výrobků, za účelem zvýšení jejich potiskovatelnosti. Depozice tenké vrstvy PVB se provádí nejčastěji u materiálů typu PS, ABS, PMMA či PC. [11]

Filmy z PVB se vyznačují vynikající odolností vůči žloutnutí při vystavení vysokým teplotám. Z tohoto důvodu nacházejí uplatnění při aplikacích ochranných nátěrů na topení.

Dehty a nikotin z cigaretového kouře mají tendenci prosvítat či zabarvovat stropy a stěny výmalby. Tomuto nežádoucímu účinku může být zabráněno použitím vrchního nátěru, který obsahuje roztok PVB a alkoholu. [11, 18]

PVB a melaminové pryskyřice vytvářejí průhledné, světlu odolné a za studena vytvrzované systémy, které se vyznačují dobrou elasticitou a mechanickou pevností. Čas vytvrzení může být zkrácen přidávkem kyseliny fosforečné nebo p-toluensulfonové. Tyto jednosložkové systémy mají při pokojové teplotě životnost asi 6 až 8 měsíců a využívají se jako tmel dřevěných podlah a parket. [3, 18]

PVB se také používá při výrobě povlaků a laků na papír, který se poté vyznačuje vynikající světelnou stálostí, odolností vůči tukům a zvýšenou lesklostí tiskařských barev. [11, 18]

### 1.5.2 Tiskařské barvy

Nízkoviskózní typy PVB se již mnoho let využívají při výrobě flexografických a hlubotiskových tiskařských barev. Slouží zde jako pojiva, jejichž hlavním úkolem je zlepšit flexibilitu, adhezi a houževnatost celého systému. PVB na bázi tiskařských barev mají vynikající adhezi jak k anorganickým, tak k organickým substrátům. Z tohoto důvodu jsou vhodné pro tisk na folie z polyolefinů, kovů, acetátů celulózy, polyesterů, celofánů, polyamidů a polyesterů. Vykazují také nízkou retenci rozpouštědla, vysokou odolnost vůči vodě a nízkým teplotám. Oblast použití těchto barev je zejména v potravinářském průmyslu (potisk obalů potravin) a v menší míře ve farmaceutickém a chemickém průmyslu. [3, 11, 18]

### 1.5.3 Voděodolné textilie

Jednou z unikátních aplikací materiálu PVB je tzv. povlakování textilií. Získáváme tak tkaniny odolné vůči vodě a znečištění, aniž by byl ovlivněn vzhled, povrch či barva výsledného produktu. PVB poskytuje průhledné filmy, které mohou být použity prakticky na všech běžných textiliích (bavlna, vlna, hedvábí, nylon, viskózové hedvábí a mnoho dalších textilních syntetických hmot). PVB v podobě roztoků se s tkaninou spojují tzv. nanášením. Povlakované textilie vykazují vynikající vlastnosti, jako jsou: transparentnost, vynikající odolnost vůči světlu i vodě, dobrá elasticita, houževnatost a zachování všech funkčních vlastností tkanin. Na trh jsou tyto materiály dodávány ve formě ubrusů, závěsů do sprchových koutů, potahů, dětských bryndáček, halenek či zástěr. [5, 11, 18]

### 1.5.4 Speciální aplikace

PVB se využívá při výrobě ochranných přilb, kde slouží jako hlavní pojivový materiál. Tkaniny připravené z Kevlaru nebo jiných vhodných vláken jsou impregnované komplexem PVB spolu s fenolformaldehydovými pryskyřicemi. Takto připravený systém je poté za pomoci tepla a tlaku zalisován do konečného tvaru a následně vytvrzen. [11]

Za účelem redukce kapajícího vosku či barvy na vnější povrch jsou svíčky namáčeny do vysoce zředěných měkčených PVB roztoků. [11]

Kartonové obaly se v poslední době záměrně impregnují alkoholovým roztokem PVB kvůli zvýšení odolnosti vůči vodě. [11]

Materiál PVB spolu se skleněnými kuličkami nachází využití při výrobě zpětně se odrážejících filmů. Tyto povlaky se uplatňují při aplikacích poznávacích značek, obtisků a dopravního značení na silnicích. [18]

PVB se také využívá jako dočasné pojivo při výrobě vysoce výkonných keramických palivových článků a pasivních elektrických komponentů, jako jsou keramické kondenzátory a indukční cívky. [11, 18]

V kombinaci s fenolformaldehydovými pryskyřicemi slouží k výrobě tavných lepidel, které se využívají v obalové technice a při štítkování. Lepidla na bázi PVB, epoxidových a fenolformaldehydových pryskyřic se vyznačují vynikající pevností spojů. Tyto materiály slouží k lepení kovů, dřeva, korku, kaučuků a pryží. [20, 27]

## 2 VRSTVENÉ BEZPEČNOSTNÍ SKLO (VBS)

Obecně lze říci, že VBS je kompozitní systém, který se skládá ze dvou nebo více vrstev čirého, barevného nebo reflexního skla spojených s jednou či více vrstvami PVB fólie, která může být čirá, barevná, transparentní nebo neprůhledná. [28]

### 2.1 Historie VBS

První zmínka je datována rokem 1905, kdy John Crew Wood přichází s výrobní myšlenkou vrstvených bezpečnostních skel. Celý systém se skládal ze dvou skel, mezi které byla vložena vrstva celulozidu. Následně byly tyto vrstvy navzájem slepeny za pomoci tzv. kanadského balzámu (na vzduchu tuhnoucí viskózní světlé pryskyřice jedle kanadské). Ovšem tento způsob výroby VBS nenašel průmyslového využití. [5, 29]

VBS se začala poprvé průmyslově vyrábět v roce 1910 díky Eduardovi Benedictovi. Tento francouzský chemik přichází na trh s produktem Triplex. Jedná se o kompozitní materiál na bázi dvou skleněných tabulí s mezivrstvou celulozidu. Jednotlivé vrstvy byly lepeny za pomoci želatiny. Vrstvená bezpečnostní skla Triplex našla širokého využití v průběhu první světové války při výrobě plynových masek a čelních skel letadel. [5, 30]

Vývoj VBS se následně ubíral dvěma směry: [5]

- výroba nových typů organického skla;
- hledání a vylepšování polymerní mezivrstvy.

Jako mezivrstva pro výrobu VBS se v dnešní době nejvíce uplatnil právě materiál PVB. Díky němu můžeme vyrobit dokonalé bezpečnostní sklo vykazující vynikající vlastnosti, které nachází využití zejména v oblasti automobilového i stavebního průmyslu či architektury. [10, 12]

### 2.2 Produkce PVB fólie

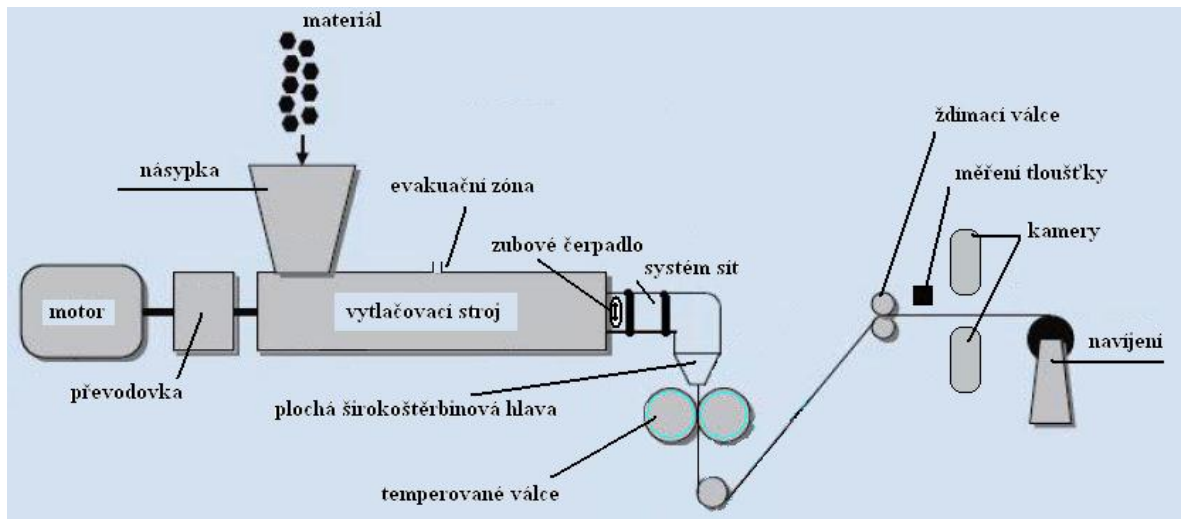
V současné době existuje po celém světě několik společností, které se zabývají výrobou PVB fólií s následným využitím pro aplikace VBS. Hovoříme o firmách a jejich komerčních produktech, jako jsou: Solutia (SAFLEX), DuPont (BUTACITE), GlasNovations (MagicGlas SF), Kuraray Europe GmbH (TROSIFOL) či Sekisui (S-LEC). Cena těchto produktů je jen otázkou obchodní politiky každé výše zmíněné firmy. Lze ovšem říci, že PVB fólie je poměrně drahý produkt, jehož cena se obecně pohybuje v oblasti \$6 za 1 kg

čistého materiálu PVB fólie (113,40 Kč/1 kg) a \$5 za 1 kg materiálu recyklovaného (94,5 Kč/1 kg). [3, 9]

Jak již bylo řečeno, bez použití rozpouštědel či změkčovadel se materiály PVB velmi obtížně zpracovávají. Požadovaných vlastností při aplikacích VBS lze dosáhnout vhodným výběrem daného typu PVB a změkčovadla. Pro tyto aplikace se výhradně používají vysokoviskózní typy PVB. [2, 3]

Výrobní postupy PVB většiny společností jsou téměř všechny založeny na obdobném principu. Jedná se o technologicky náročnější proces, při kterém je fólie vytlačována přes plochou širokoštěrbinovou hlavu vytlačovacího stroje. [8]

Směs granulátu, změkčovadel, rozpouštědel a dalších přísad (benzotriazolové světelné stabilizátory, fenolické tepelné stabilizátory a popřípadě barviva) je ze zásobníků nejprve dávkována do míchacího zařízení. Díky rozpouštědlu (etanol) zde dochází k rozrušení primárních struktur PVB, což vede k lepšímu začlenění změkčovadla mezi makromolekulární řetězce granulátu a tím i lepší homogenizaci celého systému. Za pomoci jednošnekového vytlačovacího stroje s evakuační zónou dochází k dávkování stoje materiálem, tavení tuhého materiálu, míchání a dopravě taveniny k vytlačovací hlavě. Rovnoměrnost dodávky polymerní taveniny do vytlačovací hlavy je zajištěna prostřednictvím zubového čerpadla (generace tlaku). Teplota taveniny se pohybuje v rozmezí od 160 °C do 200 °C. Evakuační zónou jsou odstraňovány nízkomolekulární látky z polymerní taveniny (vlhkost, vzduch). Samotná polymerní tavenina je pomocí ploché širokoštěrbinové hlavy přerozdělena do požadovaného tvaru a následně chlazena prostřednictvím dvojice temperovaných válců. Poté následuje sušení na ždímacích válcích, měření tloušťky a kontrola kvality povrchu fólie prostřednictvím kamer. Posledním krokem výroby je navíjení hotového výrobku, přičemž z důvodů zamezení slepování musí být role opatřeny separační fólií (PE) nebo je PVB fólie podchlazena pod  $T_g$  (5 – 10 °C). Vytlačovaná fólie se díky vysokému smykovému napětí na stěně štěrbině vyznačuje zvrásněným povrchem extrudátu (SHARK SKIN). Tohoto žádaného jevu se využívá při aplikacích VBS za účelem odstranění vzduchu v procesu lisování. Výrobní linku PVB fólie můžeme vidět na obrázku 8. [8, 16, 31]



Obrázek 8: Výrobní linka PVB fólie [26]

V současné době se PVB fólie připravují ve třech různých tloušťkách: [8]

- 0,38 – 0,4 mm (stavební průmysl);
- 0,76 – 0,8 mm (aplikace čelních skel u automobilů);
- 1,14 – 1,52 mm (speciální aplikace).

Jak je vidno, rozhodujícím faktorem pro zařazení fólie do dané aplikace je právě její tloušťka. Šířka fólií může dosahovat délky až 3 200 mm. [8]

Výrobou fólie z recyklovaného materiálu PVB se zabývá společnost DuPont Moravia (dříve RETRIM - CZ) působící ve Zlínském kraji. DuPont Moravia zpracovává zejména přejezdové role, odřezky z výroby, přesahy při výrobě VBS a malé množství čistého PVB z důvodů dosažení požadovaných vlastností výsledného produktu. Komerčním výrobkem této firmy je BUTACITE® G, který se využívá pro aplikace VBS. [31, 32]

### 2.2.1 Změkčovadla

Správná volba typu a množství daného změkčovadla značně ovlivňuje fyzikálně-mechanické, chemické a adhezní vlastnosti výsledného systému a rozšiřuje tak oblast použití těchto materiálů. Změkčovadla musí vykazovat dobrou snášenlivost s polymerem, malou těkavost při zpracovatelských teplotách, po delší době nesmí způsobovat zbarvení původně transparentní vrstvy, musí být odolné vůči ultrafialovému záření a nesmí výrazně snižovat adhezi či propustnost pro světlo. Hlavním úkolem změkčovadla je zajištění dostatečné pružnosti a houževnatosti výsledné fólie. Množství daného změkčovadla se obvykle pohybuje v rozmezí 24 – 31 hm. %. [3, 5, 8]

Existuje široký výběr změkčovadel, která jsou vhodná a zároveň hojně využívaná pro materiály PVB. Po mnoho let byl používán jako změkčovadlo trietylglykol-di-(2-etylbutyrát). V poslední době došlo k jeho nahrazení jinými změkčovadly, jako jsou: trietylglykol-di-(2-ethylhexanoát), tetraetylglykol-diheptanoát, dihexyladipát, dibutylsebakát, (2-ethylhexyl)-difenylofosfát a mnoho dalších oligomerních etynglykolových esterů a éterů, adipátů, fosfátů, ftalátů či sebakátů. [3]

### 2.3 Výroba VBS

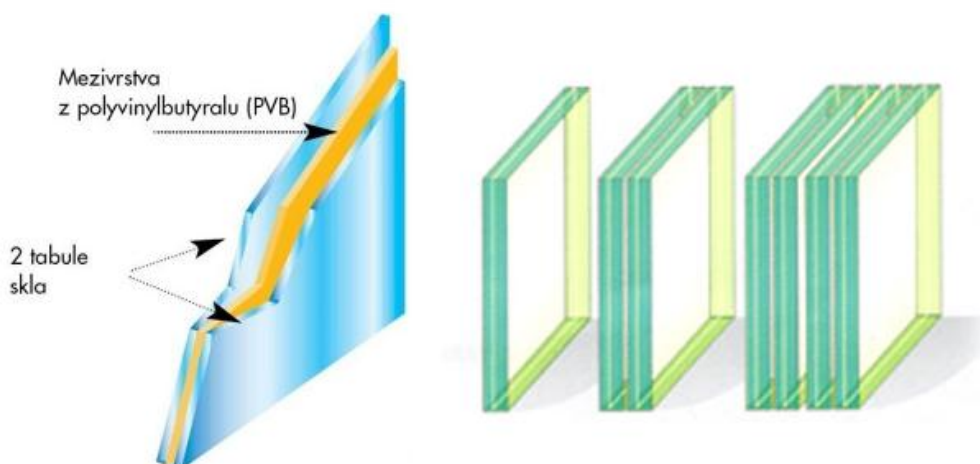
Při této výrobě jsou kladeny vysoké požadavky jak na výchozí materiály, tak na výrobní prostory, které musí splňovat: [5]

- neobyčejná tepelná i světelná odolnost materiálu PVB;
- zachování pružnosti a pevnosti fólie i při nízkých teplotách;
- dostatečná čistota a transparentnost skleněných tabulí i PVB fólie;
- klimatizované výrobní prostory (konstantní vlhkost a teplota) bez prachu a nečistot;

K výrobě VBS se výhradně používají dva typy skel: tažené (aplikace ve stavebnictví) a plavené (automobilový průmysl). Dalším nepostradatelným komponentem VBS je právě již zmiňovaná PVB fólie. Pro samotnou výrobu je důležité i skladování těchto materiálů, a to zejména z důvodů zamezení sání vlhkosti z ovzduší. PVB fólie jsou obvykle skladovány v chladicích boxech s předem definovanou vlhkostí vzduchu a teplotou 3 – 10 °C. Méně náročné skladování v suchých prostotách je pro skleněné tabule dostačující. [3, 8, 28]

Vlastní výroba VBS se skládá z několika fází. Nejprve se skla promývají, suší, formátují a popřípadě i ohýbají. Poté dochází k vrstvení skleněných tabulí společně s mezivrstvami PVB fólie. V automobilovém průmyslu se využívá pouze dvou tabulí skel a jedné mezivrstvy PVB. Pro aplikace ve stavebnictví může celá skladba obsahovat i více vrstev (4 – 8 skel a 3 – 7 fólií). Takto sestavená kompozice je poté předlisována mezi dvojicí oprýžovaných kotoučů při teplotě 90 – 105 °C a tlaku 0,15 – 0,2 MPa. Během tohoto procesu se vytlačí vzduch a vzniká první adhezivní spojení na rozhraní sklo – PVB fólie. Posledním krokem výroby VBS je lisování již předlisovaných komponentů v autoklávech při teplotě 140 – 150 °C a tlaku 1 – 1,5 MPa po dobu 15 – 30 minut. Při této operaci je zabezpečena dokonalá adheze a transparentnost v celé ploše výsledného produktu. Strukturu a kompozici vrstev VBS můžeme vidět na obrázku 9. [5, 8]





Obrázek 9: Struktura a kompozice vrstev VBS [33, 34]

Po celém světě existuje mnoho společností, které se zabývají právě výrobou VBS. Nejznámější z nich jsou např. Hartung Glass Industries (USA), Lami Glass (USA), Noval Glass (Čína), Magistral Ltd. (Rusko), Keumkang Chemical co. Ltd. (Jižní Korea) či Independent Glass (Velká Británie). V České republice se výrobě VBS věnuje např. společnost Saint-Gobain Sekurit ČR s.r.o. (Hořovice) či AGC Automotive Czech a.s. (Bílina).

### 2.3.1 Adheze na rozhraní fází PVB – sklo

Právě díky vynikajícím adhezivním vlastnostem PVB k povrchu skla, je tento materiál masově využíván při produkci VBS. [3]

Celý mechanismus adheze na fázovém rozhraní PVB – sklo je víceméně složitý proces, jehož průběh můžeme popsat pomocí 2 etap. V první fázi dochází prostřednictvím difúze či viskózního toku k transportu pohyblivých částí makromolekulárního řetězce PVB směrem k fázovému rozhraní (povrch skla). V následujícím již konečném stupni adhezního mechanismu vznikají prostřednictvím hydroxylových skupin makromolekulárního řetězce PVB a silanolových skupin skla dva typy vazeb, které jsou příčinou žádané adheze na rozhraní fází PVB – sklo. [3, 8]

První fyzikální Van der Waalsovy vazby, respektive vodíkové můstky, jsou silně závislé na teplotě, rozpouštědlech, polaritě, pH a vlhkosti výsledného systému. Kyselé pH aktivuje vodíkové můstky, oproti tomu zásadité pH je inhibuje a snižuje tak adhezi na rozhraní fází PVB – sklo. Již při 2% obsahu vlhkosti dochází k nasycení vodíkových vazeb a tím i k dalšímu snížení adheze. Druhým a zároveň posledním typem vznikajících adhezních

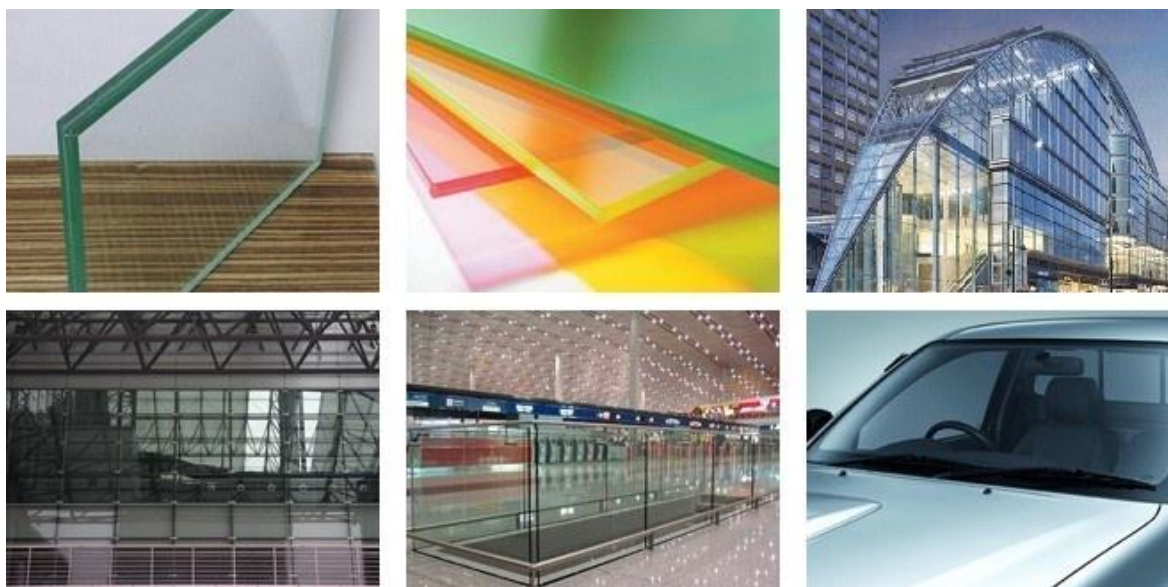
chemických vazeb jsou silny alkyléterové kovalentní vazby, které můžeme charakterizovat pomocí délky vazby, úhlu a samotné vazebné energie. [3, 35]

## 2.4 Vlastnosti a použití

Všeobecně lze říci, že vlastnosti bezpečnostních skel jsou závislé na množství a typu použitého změkčovadla při výrobě PVB fólie, adhezi na fázovém rozhraní PVB – sklo, kvalitě zvrstvení při procesu lisování a na výsledném stupni vlhkosti celého systému VBS. [3]

VBS vykazují vynikající odolnost vůči UV záření, dostačující zvukovou i tepelnou izolaci a dobré mechanické vlastnosti, z nichž nejdůležitější je odolnost vůči průrazu cizím tělesem. Zvýšenou odolnost VBS proti průrazu zaručuje právě PVB fólie, která zachytí střepy rozbitého skla a nedovolí tak poranění osob. Nárazem tělesa se část energie spotřebovává v místě nárazu na rozbití skla spojeného s následnou místní delaminací systému. Zbývající energie tělesa je pohlcena uvolněnou PVB fólií. [5, 8]

VBS nacházejí využití v mnoha průmyslových aplikacích určených pro každodenní život. Nejčastěji se s nimi setkáváme ve formě čelních skel dopravních prostředků, schodů, oken, zábradlí, stolových desek, výplní dveří a balkonů, fasádních prvků, dělících stěn, sprchových zástěn, paravánů, dekoračních panelů, reklamních cedulí, obchodních výloh či zvířecích pavilónů. Aplikační možnosti VBS můžeme vidět na obrázku 10. [33, 36]



Obrázek 10: Aplikační možnosti VBS [37]

### 3 MOŽNOSTI RECYKLACE PVB

Termínem recyklace označujeme způsob nakládání s odpadem, který nám přináší jeho opětovné využití, úsporu obnovitelných i neobnovitelných zdrojů a v mnoha případech i redukcí zatížení životního prostředí. [38]

Největší množství recyklátu vzniká při výrobě PVB fólií a jejich aplikacích ve formě VBS. Celosvětová produkce těchto fólií se pohybuje v řádech desetitisíců tun ročně. Z tohoto důvodu je tedy nutné najít i jiný způsob využití, který se nezakládá na skládkování či spalování těchto již nevyhovujících materiálů. [38, 39]

#### 3.1 Recyklát z výroby PVB fólie

Při samotné výrobě PVB fólie vznikají 3 druhy odpadního materiálu, jež jsou považovány za nečistší ze všech možných recyklátů PVB. Prvním typem vznikajícího recyklátu je fólie, která svým složením neodpovídá požadovaným vlastnostem (znečištění prachovými částicemi, špatná dispergace jednotlivých přísad). Tento recyklát se po důkladném zhodnocení přimíchává k čistému PVB a opětovně se zpracovává ve formě fólií. [39]

Dalším typem vznikajícího recyklátu jsou okraje PVB fólie, které neodpovídají jakostním normám a musejí být ve formě pásů postupně odřezávány. A to zejména z důvodů nadměrné relaxace materiálu v okrajových částech fólie (neck in) při procesu vytlačování spojené s následnou nerovnoměrností fólie v tloušťce. Nevyhovující odřezané pásy se za pomoci nožových mlýnů drtí a opětovně se využívají při produkci PVB fólie. [39]

Posledním typem recyklátu tohoto druhu jsou tzv. přejezdové role, jež vznikají prostřednictvím plynulé obměny receptury ve složení fólie. Mezi výrobci recyklované PVB fólie patří tento recyklát mezi nejoblíbenější vstupní materiál. [39]

#### 3.2 Odpad při výrobě VBS (TRIM)

Vlivem vysoké elasticity mezivrstvy PVB u VBS dochází při odvinování fólie z rolí a následném předlisování s vrstvami skla k jejímu smršťování. Z důvodů získání požadované kvality výsledného systému a zamezení tak tendence ke smršťování mezivrstvy, se při výrobě VBS používá PVB fólie o větších rozměrech, než je velikost samostatných skleněných tabulí. Tyto přesahy se po předlisování VBS postupně odřezávají a dávají tak vzniknout jednomu z dalších odpadních produktů, tzv. TRIMu. Množství TRIMu získaného z výroby VBS závisí na poměru geometrií vyrobeného automobilového skla a připrave-

ného přířezu mezivrstvy PVB. Obecně lze říci, že ořezaný odpadní materiál se pohybuje v rozmezí 1 – 20 cm v závislosti na typu a tvaru laminovaného skla, což představuje 7 – 10 % z celkového množství zpracované fólie při výrobě VBS. Tento recyklát nachází využití při opětovné extruzi PVB fólií nebo při výrobě laků či nátěrů. [39]

### 3.3 Rekuperát VBS

V dnešní době připadá na každého osmého obyvatele Země jeden automobil, což představuje celkově 750 miliónů vozů. Jejich limitovaná životnost a časté znehodnocení způsobené běžnou nehodovostí představuje hromadění již nevyhovujících materiálů na skládkách či vrakovišťích. Je tedy nutné zamyslet se, začít řešit otázku lepšího nakládání s těmito materiály a zmírnit tak dopad na životní prostředí. [38, 40]

Recyklací VBS spojenou s rekuperací mezivrstvy PVB se v současné době zabývá po celém světě hned několik společností, jako je např.: Shark Solutions, Magna Auto Recyclers, Nippon Sheet Glass či akciová společnost Sklopan Liberec působící v České republice. [39]

Vstupní surovinou delaminačních recyklačních pochodů jsou zejména poškozená čelní skla automobilů, čelní skla sešrotovaných autovraků či narušená VBS určená pro stavební aplikace. Vzhledem k silnému adhezivnímu pojení mezi polymerní maticí (PVB) a anorganickým substrátem (sklo) se tento proces řadí mezi technologicky náročnější. Přestože si své výrobní postupy většina firem pečlivě tají, obecně lze říci, že princip recyklace VBS spočívá v drcení, detekci (optická čidla) a oddělování jednotlivých složek (separátory). Samotný proces delaminace systému lze provést prostřednictvím dvou metod: [39, 40]

#### 1) Suchý způsob separace skla

Princip této metody spočívá v mechanickém stírání skla, respektive jeho střepů z povrchu PVB fólie. Mechanické stírání se provádí pomocí dvojice válců. Odseparovaná fólie je poté přetlačována ve formě taveniny přes síta vytlačovacího stroje (redukce obsahu skla), chlazena, granulována a paletizována. Tento delaminační způsob byl vyvinut německou firmou Zippe Industrieanlagen a v současné době jej využívá právě liberecká společnost Sklopan. [39]

#### 2) Mokrý způsob separace skla

Tato delaminační metoda je založena na loužení mírně podrcených VBS ve slabém roztoku NaOH při teplotě 70 – 80 °C. Slabě zásaditý roztok a zvýšená teplota napomáhají

k rozrušení vazeb, které jsou zodpovědné za výtečnou adhezi na rozhraní fází PVB – sklo. [39]

Výslednými produkty těchto procesů jsou odpadní materiál PVB a skleněná drť, která nachází využití jako přísada sklářského kmene nebo při výrobě sklokystalických desek. Určujícím faktorem pro zařazení jednotlivých frakcí recyklátu PVB do daných průmyslových aplikací je míra znečištění polymerní matrice nežádoucími částicemi (zbytkové střeby skla, tmely z těsnění či prvky tónovacího pokovení). Tyto kontaminační látky mohou způsobovat degradaci systému, spojenou se ztrátou optických (světelná propustnost, index žlutosti), mechanických (pevnost) a adhezivních vlastností. Vysoce kvalitní frakce recyklátu PVB, vykazující minimální množství těchto nežádoucích příměsí (méně než 0,1 %), jsou vhodné jako přísada čistého materiálu pro reextruzi PVB fólie. Nevyhovující recykláty ve formě prášků či disperzí nacházejí využití při výrobě ochranných nátěrů, lepidel a laků. Vstupní a výstupní produkty jednotlivých delaminačních a recyklačních pochodů můžeme vidět na obrázku 11. [39, 40]



Obrázek 11: Recyklační proces VBS [40]

## 4 ANALYTICKÉ METODY

### 4.1 Index toku taveniny (ITT)

Index toku taveniny je jednou z nejrozšířenějších zkoušek při zjišťování kvality materiálu či kontrole vstupních surovin. ITT je definován jako množství látky v gramech, které se vytlačí za 10 minut při předem definovaných podmínkách (teplota, tlak, průměr kapiláry). K zjištění této hodnoty se používá nízkotlaký kapilární viskozimetr (výtokový indexer) s konstantním zatížením pístu pomocí závaží. Matematické vyjádření ITT můžeme vidět v rovnici 1, kde  $t$  představuje časový interval odřezávání a  $m$  průměrnou hmotnost struny: [41]

$$ITT = \frac{m \cdot 600}{t} \quad (1)$$

Získaná hodnota ITT představuje jeden z několika bodů tokové křivky polymeru, která nám charakterizuje tokové chování taveniny při dané smykové rychlosti. Stanovení ITT probíhá dle normy ČSN EN ISO 1133 ve znění Plasty - Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů. [41]

### 4.2 Tvrdost Shore D

Tvrdost je fyzikální parametr, který označuje rezistenci (odpor) materiálu vůči průniku tvrdšího cizího tělesa. Jedná se o tzv. vnikací mechanické zkoušky, charakterizující zejména povrch vzorku. Principem stanovení tvrdosti Shore D je vtlačení zkušebního tělíska komolého kuželu s kulatým ostrým vrchlíkem pomocí pružiny o předem definované síle do zkoušeného materiálu. Sílu vtlačování  $F$  můžeme popsat pomocí rovnice 2, kde  $H_D$  představuje naměřenou hodnotu tvrdosti: [41]

$$F = 455 H_D \quad (2)$$

Měří se tedy hloubka vniknutí, která je nepřímou úměrnou hodnotě tvrdosti. Metoda umožňuje měřit tvrdost na počátku vtlačování hrotu (1s) nebo po uplynutí stanovené doby (15s) či oboje navzájem. Tato zkouška se používá při hodnocení tvrdosti u tvrdších materiálů a probíhá dle normy ČSN EN ISO 868 ve znění Plasty a ebonit - Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore). Tato norma stanovuje velikost zatížení, dobu odečítání hodnot tvrdosti či předepsanou tloušťku zkoušeného vzorku, která musí dosahovat minimálně 6 mm. [42]

### 4.3 Tahová zkouška

Hovoříme o jedné z nejzákladnějších a nejčastěji užívaných mechanických zkoušek, které slouží k hodnocení pevnosti materiálů. Jedná se o statické krátkodobé zkoušky, kdy zkušební těleso je protahováno ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí se stále zvyšující silou, až dojde k jeho destrukci (porušení, přetržení), nebo do okamžiku, kdy parametry protažení či napětí v tahu dosáhnou předem zvolených hodnot. Měří se tedy zatížení působící na zkušební těleso (pevnost v tahu) a celkové prodloužení materiálu. [41, 43]

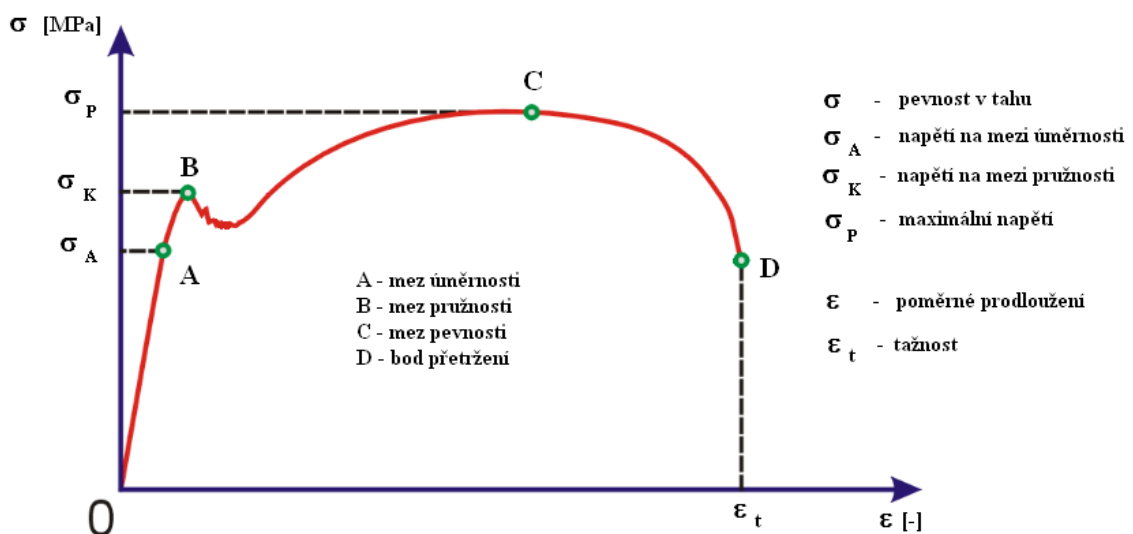
Pevnost v tahu  $\sigma$  je definována poměrem síly  $F$  potřebné k protažení vzorku (zkušební těleso) k ploše jeho průřezu  $S$  v místě přetržení, viz rovnice 3. [41, 43]

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad [MPa] \quad (3)$$

Poměrné prodloužení  $\varepsilon$  můžeme formulovat pomocí poměru rozdílu délek  $\Delta l$  (před a po protažení) k původní délce vzorku  $l_0$ . Matematický zápis dloužitelnosti vzorku můžeme vidět v rovnici 4, kde  $l$  představuje rozměr vzorku při prodloužení. [41, 43]

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad [-] \quad (4)$$

Výsledkem této zkoušky je grafické znázornění závislosti pevnosti v tahu na celkovém prodloužení tzv. tahový diagram. Celkový průběh tahové křivky při zatížení vzorku můžeme vidět na obrázku 12. [41]



Obrázek 12: Průběh diagramu tahové křivky [44]

Z průběhu tahové diagramu lze vyzorovat, že samotný průběh tahové křivky je ovlivněn body, ve kterých nastávají změny v chování zkoušeného materiálu. V první fázi (0 – A) dochází k lineárnímu růstu deformace společně s aplikovanou silou. V této oblasti platí Hookův zákon pro jednoosý tah, který je definovaný závislostí Youngova modulu pružnosti  $E$  na poměrném prodloužení (deformaci)  $\varepsilon$  viz rovnice 5. [43]

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad [MPa] \quad (5)$$

Youngův modul pružnosti v tahu tedy můžeme určit ze závislosti síly na prodloužení pomocí směrnice počáteční přímkové části diagramu. [41]

Další fáze diagramu (A – B) přináší společný, již nelineární nárůst hodnot napětí i prodloužení. Tato deformace je označována jako vratná (elastická) a po odstranění napětí může vzorek zaujmout svoji původní délku  $l_0$ . Oblast mezi bodem meze pružnosti a pevnosti (B – C) podléhá již nevratné plastické deformaci, spojené s orientací makromolekul za tvorby tzv. „krčku“ v místě zkoušeného vzorku. Překročením mezní hodnoty pevnosti (bod C) dochází k poklesu napětí za současného zvyšování hodnot poměrného prodloužení až do bodu D, který představuje místo přetržení daného vzorku. Tuto tažnost  $\varepsilon_t$  můžeme definovat pomocí rovnice 6, kde  $l_t$  představuje délku vzorku při přetržení a  $l_0$  délku původního vzorku: [41, 43]

$$\varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (6)$$

Zkouška tahem se provádí na trhacích strojích dle normy ČSN EN ISO 527-1 ve znění Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Základní principy. Tato norma specifikuje zásady stanovení mechanických tahových vlastností polymerních materiálů za předem definovaných podmínek. Tělíška tahových zkoušek jsou normalizovány dle ČSN EN ISO 527-3 Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 3: Zkušební podmínky pro fólie a desky. Norma uvádí počet a možnosti upínání zkušebních těles, způsob měření rozměrů či podmínky kondicionování. [41, 45]

#### 4.4 Zkoušky rázové houževnatosti tahem

Zkoušky rázové houževnatosti jsou dynamické jednorázové zkoušky, během nichž dochází k destrukci (porušení) vzorku rázem, a to prostřednictvím síly koncentrované do velmi krátké doby. Metoda rázové houževnatosti tedy určuje množství energie absorbované materiálem během přetržení vzorku. Energie potřebná k deformaci vzorku se zajistí prostřed-



nictvím padacího závaží nebo kyvadlového kladiva. Tato energie je kinetického rázu a můžeme ji popsat pomocí rovnice 7, kde  $m$  i  $G$  představují hmotnost kladiva,  $v$  okamžitou rychlost a  $g$  zemské tíhové zrychlení ( $9,81 \text{ s}^{-2}$ ): [41, 46]

$$E_K = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{G}{g} \cdot v^2 \quad [J] \quad (7)$$

Druhou charakteristickou energií otočného kladiva je energie potenciálová. Ta dosahuje svého maxima v počáteční (horní) poloze kladiva, můžeme ji definovat prostřednictvím rovnice 8, kde  $h$  je výška počáteční polohy kladiva: [41]

$$E_p = m \cdot g \cdot h = G \cdot h \quad [J] \quad (8)$$

Výsledná energie odpovídá rozdílu výšek kladiva před a po zkoušce ( $\Delta h$ ). Můžeme ji popsat pomocí rovnice 9, kde  $l$  představuje délku zkušební tělesa,  $\cos \alpha$  úhel dopadu kladiva a  $\cos \beta$  výchylku kladiva z vertikální polohy po přetržení vzorku: [41]

$$W = G \cdot \Delta h = G \cdot l \cdot (\cos \beta - \cos \alpha) \quad [J] \quad (9)$$

Tato energie se nespotřebovává pouze na deformaci vzorku, ale její část slouží k iniciaci trhliny a jejímu šíření tělesem, k odmrštění přetržených částí vzorku, vnesení kladiva do určité výšky či samostatné spotřebě ve ztrátách tření. [41]

Rázových zkoušek tahem se využívá ke zkoušení vysoce houževnatých materiálů, u nichž nedochází během ohybových zkoušek k destrukci, ale pouze k prohnutí. Deformace tahem poskytuje rovnoměrnější deformaci zkoušených vzorků. Ke stanovení rázových zkoušek tahem se používají zkušební tělíska ve tvaru oboustranných lopatek s různou délkou pracovní části, která jsou tvarově podobná zkušebním tělesům pro stanovení mechanických tahových vlastností. Zkušební tělíska s krátkou pracovní částí poskytují srovnatelné výsledky s ohybovými rázovými zkouškami. Díky určitému protažení u vzorků s delší pracovní částí je možno u těchto vzorků vyhodnotit i dynamickou tažnost a trvalou deformaci.

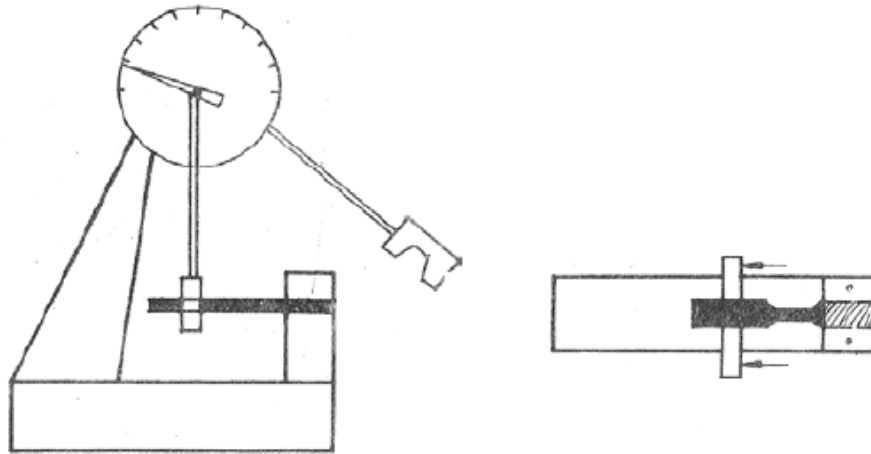
Hodnotu rázové houževnatosti v tahu  $A_\varepsilon$  lze vyjádřit pomocí rovnice 10, kde  $W_\varepsilon$  představuje korigovanou rázovou práci,  $h$  tloušťku a  $b$  šířku střední části zkušební tělesa: [41, 46]

$$A_\varepsilon = \frac{W_\varepsilon}{b \cdot h} \quad [kJ \cdot m^2] \quad (10)$$

Prostřednictvím rovnice 11 můžeme vyjádřit hodnotu korigované rázové práce  $W_\varepsilon$ , kde  $W$  představuje deformační práci,  $W_k$  ztráty a  $C$  rázový korekční faktor daný konstrukcí kyvadla: [41]

$$W_{\varepsilon} = W - (W_k + C) \quad [J] \quad (11)$$

Schéma uspořádání kyvadla a zkoušeného vzorku pro rázovou zkoušku tahem můžeme vidět na obrázku 13: [41]



Obrázek 13: Uspořádání kyvadla a vzorku rázové zkoušky tahem [41]

Zkouška rázové houževnatosti tahem se provádí dle normy ČSN EN ISO 8256 ve znění Plasty - Stanovení rázové houževnatosti v tahu. [46]

#### 4.5 UV-VIS spektroskopie

Základním principem UV-VIS spektroskopie, neboli přesněji molekulové absorpční spektrometrie je absorpce ultrafialového a viditelného záření v oblasti 200 až 800 nm pomocí zředěných roztoků molekul. Excitace valenčních elektronů a následné vyzáření energie ve formě světla nastává právě prostřednictvím absorpce. Podstatou molekulových absorpčních spekter jsou tedy spektra elektronová, jejichž zářivý tok je měřen pomocí spektrofotometrů. Při dopadu zářivého toku  $\Phi_0$  na kyvetu obsahující roztok (odraz a rozptyl zanedbáváme) nastává případ, kdy prošlý zářivý tok je ochuzen o absorbované, odražené a rozptýlené záření. Celou situaci můžeme popsat prostřednictvím transmittance  $T$ , viz rovnice 12: [47]

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (12)$$

Transmitanci neboli propustnost  $T$  můžeme vyjádřit poměrem prošlého  $\Phi$  a dopadajícího  $\Phi_0$  zářivého toku. Hovoříme o tzv. relativní části prošlého záření, které při nulové absorpci záření vykazuje 100% transmittanci. [47]

Další důležitou veličinou UV-VIS spektrometrie je záporný dekadický logaritmus transmittance tzv. absorbance  $A$ . S rostoucí absorpcí záření roste i absorbance, přičemž s klesající transmittancí dochází k nárůstu hodnot absorbance. Matematicky můžeme absorbanci popsat pomocí rovnice 13: [47]

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (13)$$

Absorbance se v kvalitativní analýze a u většiny absorpčních metod stanovuje pomocí Lambert-Beerova zákona. Tento zákon platí pouze pro zředěné roztoky do koncentrace  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a stanovuje absorbanci prostřednictvím přímé úměrnosti koncentrace absorbující látky  $c$ , tloušťce absorbující vrstvy  $l$  a molárního absorpčního koeficientu  $\varepsilon_\alpha$ . Matematické vyjádření Lambert-Beerova zákona můžeme vidět v rovnici 14: [47]

$$A = \varepsilon_\alpha c l \quad (14)$$

Měřicí zařízení spektrofotometru se skládá ze čtyř základních částí: zdroj záření, monochromátor, absorpční prostředí a detekční systém. [47]

#### 4.5.1 Index žlutosti

Index žlutosti nám udává stupeň zažloutnutí materiálu. Tato míra je spojena s degradací systému vlivem procesů stárnutí, zpracování či vystavení chemikáliím. Stanovuje se pomocí spektrofotometru prostřednictvím barevného modelu CIE, jehož základem jsou chromatické diagramy. Vzorec, pomocí kterého lze vypočítat hodnotu indexu žlutosti, můžeme vidět v rovnici 15: [48]

$$YI = \frac{100 \cdot (C_x X - C_z Z)}{Y} \quad (15)$$

Koeficienty  $X$ ,  $Y$  a  $Z$  odpovídají trichromatickým hodnotám, jež jsou závislé na úhlu pozorovatele ( $C_z$  - koeficient pozorovatele) a druhu osvětlení ( $C_x$  - koeficient osvětlení). [49]

## 5 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je nalezení poměru recyklátu v PVB určeného pro aplikace VBS a porovnání recyklačních pochodů mokrého a suchého způsobu delaminace VBS. Za účelem zhodnocení vlivu poměru recyklátu na výsledné vlastnosti systému PVB budou vzorky od jednotlivých výrobců podrobeny optickým, mechanickým a dynamickým zkouškám.

Vyhodnocení vlastností různých vzorků PVB bude provedeno pomocí stanovení zbytkového obsahu skla, indexu toku taveniny, tvrdosti Shore D, indexu žlutosti, propustnosti pro světlo, zkoušek tahu a rázové houževnatosti tahem. Takto získané výsledky budou porovnány s komerčně dostupným PVB (BUTACITE® G) a mezi sebou navzájem.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, MATERIÁLY A PŘÍSTROJE

### 6.1 Chemikálie

Hydroxid sodný, čistý,  $M_{\text{NaOH}} = 40,00 \text{ g/mol}$ , Lach-Ner s.r.o.

### 6.2 Materiál

PVB fólie BUTACITE® G (72 % PVB a 28 % změkčovadla 3GO) ze společnosti DuPont

VBS typu 43R-001236 z automobilu Hyundai vyrobené Keumkang Laminateda

VBS typu 48R-000983 z automobilu Škoda vyrobené firmou Thorax

VBS typu 43R-004363-02 z automobilu VW Passat vyrobené HS Laminated

PVB ve formě granulátu ze společnosti Sklopan Liberec (suchý způsob recyklace VBS)

### 6.3 Přístroje a vybavení

Analytické váhy ALJ 220 – 4NM, KERN

Běžné laboratorní sklo a vybavení

Digitální tloušťkoměr

Dvouválec, COLLIN W 100 T

Horkovzdušná sušárna, BINDER WTB

Horkovzdušná trouba, MORA 525

Hydraulický vulkanizační lis A 9804

Instrumentované rázové kladivo, ZWIK 5113

Kovová mřížka na uchycení pásu autoskla

Laboratorní exsikátor

Laboratorní hnětič, Plasti-Corder PL 2000, BRABENDER

Laboratorní ruční lis

Muflová pec L3/11/C3, NABERTHERM

Navažovací váhy, METTLER PM 4800 Delta Range

Předvážky 440 – 45, KERN

Sklokeramická topná deska SLK 2, SCHOTT

Spektrofotometr Ultra Scan Pro, software Easy Match QC, HUNTERLAB

Trhací stroj T 2000, ALPHA TECHNOLOGIES

Tvrdoměr HP 2001 a zkušební stojan BS 61

Vysekávací hydraulický stroj 6102 P1

Vytlačovací plastometr M 201 s příslušenstvím

## 7 RECYKLACE VBS

Seřiznuté pásy vrstveného bezpečnostního čelního skla, pořízeného od autoservisů náhodným výběrem různých automobilek z automobilů Hyundai, Škoda a VW Passat, byly prostřednictvím mokrého recyklačního způsobu delaminovány ve formě PVB fólií. Takto získané polymerní fólie byly následně homogenizovány na dvouválci COLLIN W 100 T.

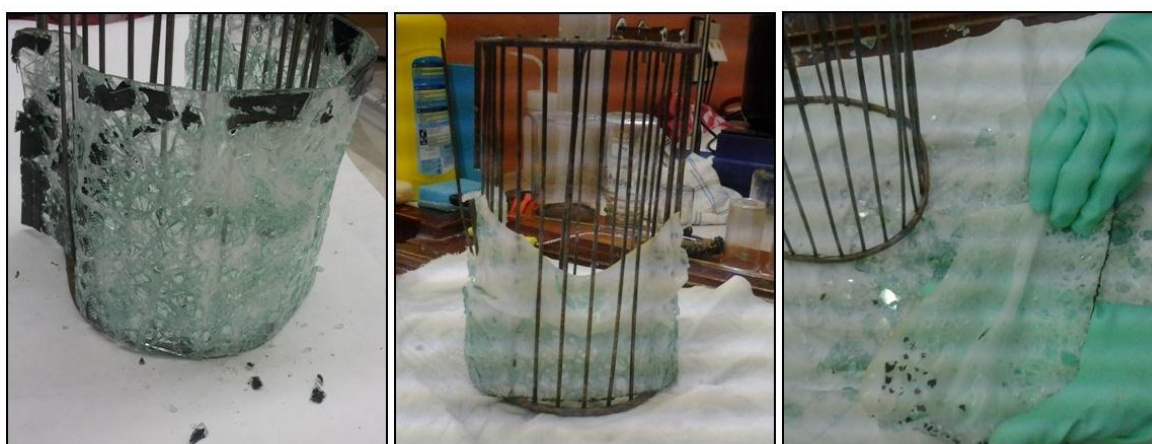
Materiál Sklopan recyklovaný suchým způsobem byl dodán společností Sklopan s.r.o.

### 7.1 Mokrý recyklační způsob delaminace

Pás vnějšího čelního VBS automobilu Hyundai o šířce 120 mm byl pomocí pryžové palice rozklepán na co nejmenší částice (maximální rozměr střepů 7 x 7 mm). Prostřednictvím 90 g NaOH a 9 l vody byl připraven 1% roztok NaOH, který byl uveden na teplotu 70 °C. Rozklepaný pás VBS uchycený v kovové mřížce byl vložen do předem rozehrátého roztoku NaOH a následně delaminován při teplotě 70 – 80 °C po dobu 1 hodiny. Za účelem zamezení nadměrného odpařování roztoku NaOH byla varná nádoba zakryta hliníkovou fólií.

Zahříváním roztoku NaOH docházelo k postupnému odpadávání střepů skla z PVB fólie a po uplynutí 1 hodiny byl pás VBS již z většiny delaminován. Zbytkové sklo z PVB fólie bylo odstraněno pomocí mechanického odloupávání. Delaminovaná polymerní fólie byla následně promyta vodou a sušena při pokojové teplotě po dobu 24hodin v laboratoři. Celý proces mokrého deaminačního způsobu VBS můžeme vidět na obrázku 14.

Stejným, výše zmíněným, recyklačním způsobem byla provedena delaminace i u VBS z automobilu Škoda a VW Passat.



Kovová mřížka s rozklepaným pásem VBS

mřížka s VBS po delaminačním cyklu v roztoku NaOH

mechanické odloupávání střepů z delaminované fólie

Obrázek 14: Mokrý způsob delaminace VBS



Pás rozklepaného VBS a výsledný produkt delaminačních pochodů mokrého způsobu recyklace ve formě PVB fólie můžeme vidět na obrázku 15.



zleva: pás vrstveného bezpečnostního skla, rozklepané VBS

delaminovaná PVB fólie

Obrázek 15: produkty recyklačních pochodů

Separované PVB fólie od výrobců automobilů Hyundai, Škoda a VW vykazovaly odlišnosti v rozměrech jejich tloušťky. Tyto fólie se pro aplikace čelních VBS automobilů vyrábějí v tloušťkách od 0,76 mm do 0,8 mm. Těmto požadavkům vyhovovaly pouze fólie od výrobců automobilů Škoda a VW. Fólie z automobilu Hyundai vykazovala rozměr v tloušťce odpovídající hodnotě 0,6 mm. Tento rozměr se zdá být nevyhovujícím pro aplikace PVB fólie ve formě čelních VBS u automobilů.

## 7.2 Homogenizace PVB fólií

Po odstranění veškerých stěpů, nečistot či popřípadě zatmavených pásů PVB fólie, byly tyto připravené delaminované polymerní fólie homogenizovány na dvouválci COLLIN W 100 T. Nastříhané vzorky PVB fólie byly postupně vkládány do prostor štěrbin dvouválce, kde docházelo k samotné homogenizaci vzorků, viz obrázek 16. Celý proces probíhal při teplotě 90 °C s rychlostí válců 5 otáček za minutu o šířce štěrbin 0,3 mm po dobu 10 minut. Tímto způsobem došlo k postupnému homogenizování vzorků od různých výrobců automobilů (Hyundai, Škoda, VW Passat).



dvouválec COLLIN W 100 T



homogenizace PVB fólie v prostoru štěrbin dvouválce

Obrázek 16: Homogenizace fólií na dvouválci COLLIN W 100 T

### 7.3 Suchý recyklační způsob delaminace

Recyklát Sklopan byl delaminován prostřednictvím recyklačních pochodů suchého způsobu v liberecké společnosti Sklopan s.r.o. Tento delaminační způsob spočívá v mechanickém stírání skla, respektive jeho stěrů z povrchu PVB fólie, pomocí dvojice válců. Odseparovaná PVB fólie byla následně přetlačována ve formě taveniny přes síta vytlačovacího stroje (redukce obsahu skla), chlazena a granulována.

## 8 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Vzorky byly připraveny z komerčního BUTACITE® G, homogenizovaných fólií PVB od různých výrobců automobilů připravených prostřednictvím mokrého delaminačního způsobu a recyklátu Sklopan, jež byl separován pomocí suché recyklační delaminace.

### 8.1 Míchání směsí na laboratorním hnětiči

Vstupní suroviny procesu míchání různých směsí recyklátů PVB, lišící se způsobem recyklačního provedení, můžeme nalézt v tabulce 2.

Tabulka 2: Vstupní suroviny procesu míchání směsí

vstupní materiál	způsob recyklace
recyklát Hyundai	mokrý (roztok NaOH)
recyklát Škoda	mokrý (roztok NaOH)
recyklát VW Passat	mokrý (roztok NaOH)
recyklát Sklopan	suchý (mechanické stírání - Sklopan Liberec)
komerční PVB BUTACITE G	-

Z výše uvedených vstupních materiálů bylo prostřednictvím laboratorního hnětiče připraveno 9 různých směsí o rozdílném obsahu množství recyklátu. Složení a označení těchto směsí můžeme vidět v tabulce 3.

Tabulka 3: Namíchané směsi recyklátu PVB

složení směsi	označení směsi
70 % recyklátu Hyundai + 30 % komerčního PVB	<b>70% rec. HYUNDAI</b>
30 % recyklátu Hyundai + 70 % komerčního PVB	<b>30% rec. HYUNDAI</b>
70 % recyklátu Škoda + 30 % komerčního PVB	<b>70% rec. ŠKODA</b>
30 % recyklátu Škoda + 70 % komerčního PVB	<b>30% rec. ŠKODA</b>
70 % recyklátu VW Passat + 30 % komerčního PVB	<b>70% rec. VW</b>
30 % recyklátu VW Passat + 70 % komerčního PVB	<b>30% rec. VW</b>
recyklát (30 % Hyundai + 30 % Škoda + 30 % VW Passat) + 10 % komerčního PVB	<b>směs recyklátů</b>
70 % recyklátu Sklopan + 30 % komerčního PVB	<b>70% rec. SKLOPAN</b>
30 % recyklátu Sklopan + 70 % komerčního PVB	<b>30% rec. SKLOPAN</b>

Samotný proces míchání probíhal pomocí otáčejících se hnětadel (40 otáček za minutu) hnětací komory laboratorního hnětiče BRABENDER Plasti-Corder PL 2000 při navážce 45 g vzorku po dobu 10 minut. Teplota hnětací komory byla nastavena na 160 °C.

## 8.2 Lisování destiček a vysekávání zkušebních těles

Z připravených směsí, komerčního PVB a čistých recyklátů (Hyundai, Škoda, VW, Sklopan) bylo nalisováno 28 destiček (14 vzorků, 2 destičky od každého vzorku) o rozměrech 125 x 125 mm a tloušťce 1 mm, které sloužily pro stanovení výsledných vlastností vzorků recyklátu. Navážka 20 g byla kvantitativně převedena do předem vyhřátého rámečku s deskami, opatřeného PET separační fólií. Cyklus lisování probíhal na ručním laboratorním lisu při teplotě 130 °C po dobu 5 minut po úplném zatažení lisu. Vylisované desky byly následně chlazeny v hydraulickém vulkanizačním lisu A 9804 při teplotě 40 °C po dobu 5 minut. Celý proces lisování a chlazení vzorků na laboratorních přístrojích můžeme vidět na obrázku 17.



ruční laboratorní lis



hydraulický vulkanizační lis A 9804

Obrázek 17: Lisování vzorků PVB

### 8.2.1 Příprava vzorků pro zkoušky tahem a rázem

Pro stanovení tahových vlastností bylo za pomoci vysekávacích nožů a hydraulického vysekávacího stroje 6102 P1 vysekáno z nalisovaných desek 6 zkušebních těles ve tvaru oboustranných lopatek (typ 5A). Tvar a rozměr těles je dán normou ČSN EN ISO 527-3.

Zkušební tělesa s krátkou pracovní částí pro stanovení rázové houževnatosti tahem byla vysekána stejným, výše zmíněným způsobem. Rozdíl u oboustranných lopatek spočívá pouze v celkovém počtu (5 zkušebních těles) a v rozměrech i tvaru, který udává norma ČSN EN ISO 8256.

## 9 METODY STANOVENÍ

### 9.1 Spalování vzorků v muflové peci

Prostřednictvím spalování vzorků PVB v muflové peci NABERTHERM L3/11/C3 (viz obrázek 18) byl stanoven obsah popelovin komerčního materiálu BUTACITE® G a obsah zbytkového skla připravených směsí i čistých recyklátů PVB (z každého druhu materiálu bylo odebráno 5 vzorků z různých míst).

Do předem vyžíhaných (odstranění nečistot) hliníkových navažovacích lodiček byla kvantitativně převedena navážka jednotlivých vzorků PVB (cca 1 g). Tyto vzorky byly následně umístěny na 15 minut do muflové pece, kde probíhalo již samotné spalování při teplotě 600 °C. Tato teplota je dostačující pro rozklad polymeru a stanovení tak obsahu popelovin či zbytkového skla. Po uplynutí stanovené doby spalování byly vzorky vyjmuty z muflové pece, chlazeny v exsikátoru a následně váženy na analytických váhách KERN ALJ 220 – 4NM. Výsledný obsah zbytkového skla v materiálu PVB byl stanoven jako rozdíl průměrných hodnot zbytků recyklátů a průměrných hodnot popelovin komerční fólie PVB získaných vážením. Vlivem různého obsahu popelovin u různých výrobců PVB mohlo dojít k částečnému zkreslení výsledných hodnot obsahu zbytkového skla.



Obrázek 18: Muflová pec NABERTHERM

### 9.2 Stanovení indexu toku taveniny

Stanovení ITT se provádělo na vytlačovacím plastometru M 201 o průměru trysky 2 mm při teplotě 170 °C. Zkoušené vzorky materiálu PVB byly nejprve sušeny v horkovzdušné

sušárně BINDER WTB při teplotě 100 °C po dobu 20 minut. Takto připravené vzorky o hmotnosti cca 9 g byly následně nastříhány na malé kousky a postupně dávkovány do předem vyhřátého plastometru. Takto naplněný vytlačovací plastometr, zatížený pístem, se nechal 7 minut temperovat. Po uplynutí této předehřívací doby byl píst opatřen vodící deskou a závažím o hmotnosti 10,28 kg. V časovém intervalu 30 sekund byly odřezávány vytlačované struny 10 vzorků, které byly následně zváženy na analytických váhách KERN ALJ 220 – 4NM. Hodnoty aritmetických průměrů hmotností vytlačených materiálových strun odpovídají množství látky v gramech vytlačeného za 10 minut při předem definovaných podmínkách, což představuje samotnou hodnotu ITT.

### 9.3 Stanovení tvrdosti (Shore D)

Z předem nalisovaných destiček o tloušťce 1 mm byly nastříhány zkušební tělíška jednotlivých vzorků PVB o rozměrech 40 x 40 mm. Za účelem dosažení požadované tloušťky 6 mm, kterou předepisuje norma ČSN EN ISO 868, bylo 6 zkušebních vzorků recyklátu PVB navrstveno na sebe. Pomocí tvrdoměru HP 2001 a zkušebního stojanu BS 61 včetně závaží 12 (viz obrázek 19) byla na připravených vzorcích materiálu PVB stanovena tvrdost Shore D a to v časových intervalech 1 a 15 sekund. Principem této metody je vtlačení komolého kuželu s kulatým ostrým vrchlíkem pomocí pružiny zkušebního stojanu do zkoušených vzorků materiálu PVB. Tato hloubka vniknutí slouží jako označení hodnoty tvrdosti.



Obrázek 19: Tvrdoměr HP 2001 se zkušebním stojanem BS 61

## 9.4 Zkoušky mechanických vlastností tahem

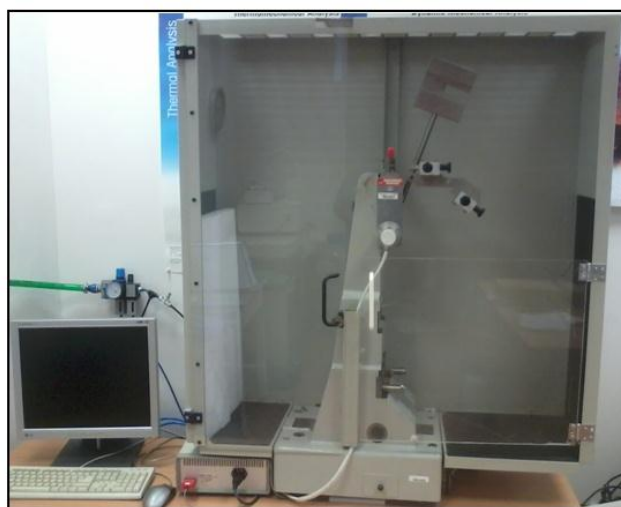
Pomocí trhačího stroje Tensometr ALPHA TECHNOLOGIES T 2000 (obrázek 20) byly stanoveny tahové vlastnosti jednotlivých vzorků PVB. Zkušební tělíska ve tvaru oboustranných lopatek byla symetricky uchycena do čelistí trhačího stroje tak, aby došlo k rovnoměrnému rozložení tahu. Na takto upevněná tělíska byly přichyceny svorky extenzometru, které zaznamenávaly veškeré změny pracovní délky zkušebního tělesa a síly potřebné k přetržení zkoušeného vzorku. Rychlost posuvu horní čelisti byla nastavena na hodnotu 500 mm za minutu. Toto stanovení se dle příslušné normy ČSN EN ISO 527-1 provádělo 6x pro každý vzorek PVB. Prostřednictvím softwaru Alpha Technologies byly stanoveny hodnoty napětí při přetržení a celkové dlužitelnosti vzorků recyklátu PVB.

## 9.5 Zkoušky dynamických rázových vlastností tahem

Prostřednictvím instrumentovaného rázového kladiva ZWIK 5113 (obrázek 20), o maximální hodnotě vyvozené energie odpovídající 15 kJ, byly stanoveny rázové zkoušky tahem u vzorků recyklátu PVB. Zkušební tělíska ve tvaru oboustranných lopatek byla vložena do upínacího zařízení. Jeden konec tělíska byl pevně uchycen do čelistí rámu a druhý do svorky příčnicku. Uvolněním instrumentovaného rázového kladiva pod úhlem 45° došlo k přetržení zkoušeného vzorku. Toto stanovení se dle příslušné normy ČSN EN ISO 8256 provádělo 5x pro každý vzorek PVB. Pomocí softwaru TestXpert® byly stanoveny hodnoty rázové houževnatosti v tahu a deformační energie kladiva.



T 2000 ALPHA TECHNOLOGIES



instrumentované rázové kladivo ZWIK 5113

Obrázek 20: Přístroje pro měření mechanických a dynamických zkoušek tahem

## 9.6 Stanovení indexu žlutosti a světelné propustnosti

Hodnoty indexu žlutosti a propustnosti pro světlo byly stanoveny pomocí spektrofotometru Ultra Scan Pro HUNTERLAB (obrázek 21) a softwaru Easy Match QC. Před samotným měřením bylo potřeba spektrofotometr nakalibrovat na černý a bílý standard. Bílý podklad následně sloužil jako pozadí měření, úhel pozorovatele byl nastaven na hodnotu  $10^\circ$ . Typ osvětlení, který měří stejnou intenzitou paprsku v celé vlnové délce, byl zvolen D65, jež odpovídá dennímu světlu. Pro samotné měření byly zvoleny lisované destičky vzorků PVB o rozměrech 125 x 125 mm a tloušťce 1 mm. Po uchycení zkoušeného vzorku uvnitř spektrofotometru byl měřen průchod světelného paprsku. Pomocí softwaru Easy Match QC byly vyhodnoceny výsledné hodnoty světelné propustnosti a indexu žlutosti u vzorků recyklátu PVB.



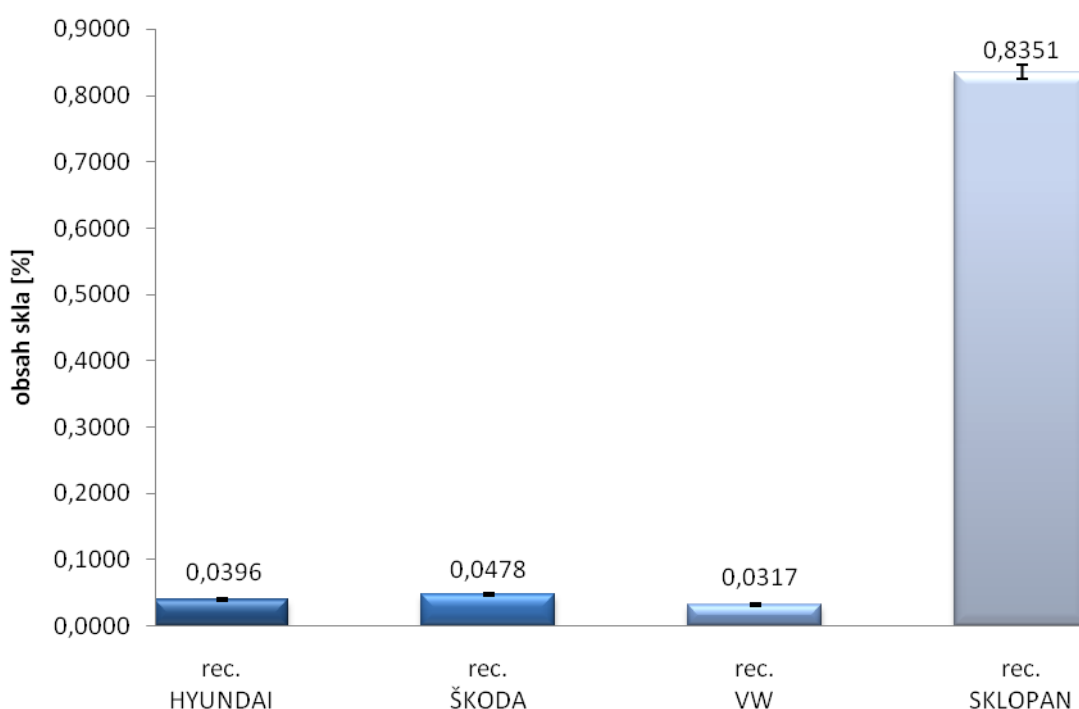
Obrázek 21: Spektrofotometr Ultra Scan Pro  
HUNTERLAB



## 10 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 10.1 Stanovení obsahu zbytkového skla

Výsledný obsah zbytkového skla u různých typů recyklátu PVB byl stanoven jako rozdíl průměrné hodnoty obsahu zbytkové skla daného typu recyklátu a průměrné hodnoty obsahu popelovin komerční fólie PVB, jež odpovídal hodnotě 0,0008 g. Grafické znázornění výsledných obsahů zbytkového skla v jednotlivých typech recyklátů PVB můžeme vidět na obrázku 22.

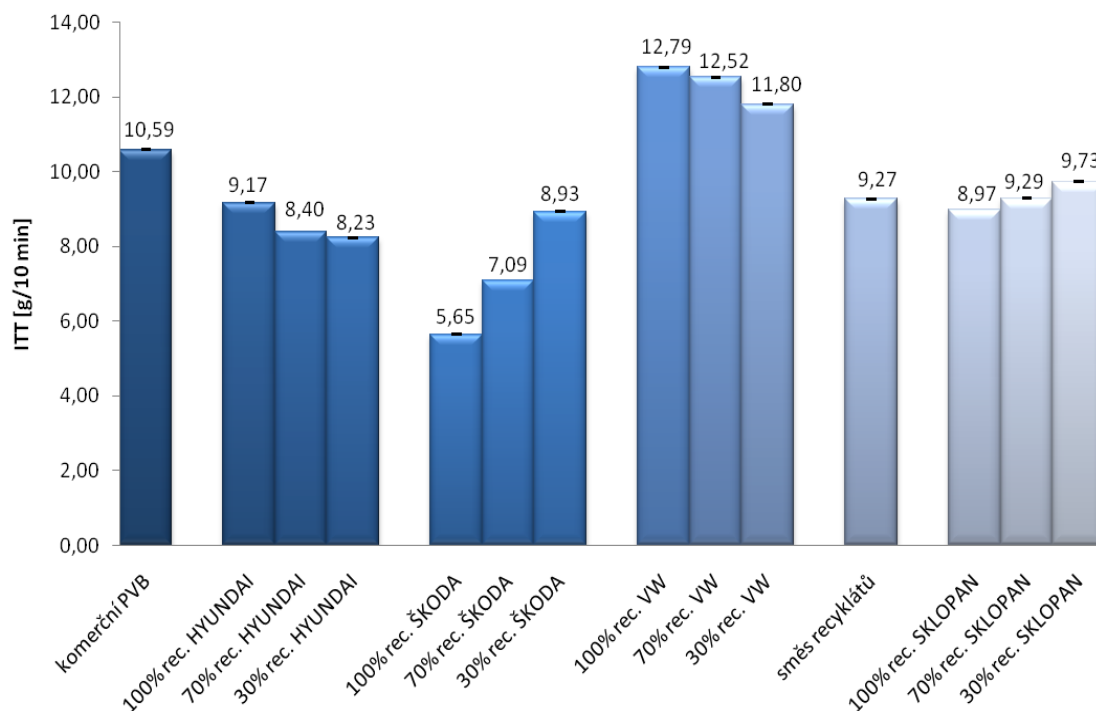


Obrázek 22: Zbytkový obsahu skla u jednotlivých typů recyklátu PVB (%)

Z výše uvedeného grafického znázornění je patrné, že nejvyšší obsah zbytkového skla byl stanoven u recyklátu Sklopan (0,8351 %, což představuje 835,1 ppm). Tento materiál, recyklovaný delaminačními pochody suchého způsobu, se jeví jako nevhodný pro opětovnou extruzi PVB fólií aplikovaných ve VBS a to zejména z důvodu, že hodnota obsahu skla přesáhla empiricky stanovenou 0,1% hranici. Tyto vzorky by musely být podrobeny opětovnému přetlačování přes jemnější síta vytlačovacího stroje, a to zejména z důvodu redukce obsahu jejich zbytkového skla. Ovšem vzhledem k tomu, že se nejedná o první, ale několikáté zpracování tohoto materiálu, mohl by výsledný systém vykazovat změny v oblasti optických vlastností (index žlutosti, transmitance). Obsah zbytkového skla u vzorků PVB získaných z automobilů Hyundai, Škoda a VW se pohyboval v rozmezí

0,0317 – 0,0478 % (31,7 – 47,8 ppm). Tyto vzorky byly recyklovány prostřednictvím mok-  
rých delaminačních pochodů a jejich hodnoty zbytkového obsahu skla nepřekročily empi-  
ricky stanovenou 0,1% hranici. Z tohoto důvodu by bylo možné tyto vzorky zřejmě použít  
pro reextruzi PVB fólií s následnou aplikací ve VBS.

## 10.2 Stanovení ITT u vzorků recyklátu PVB



Obrázek 23: Grafické znázornění ITT různých vzorků recyklátu PVB

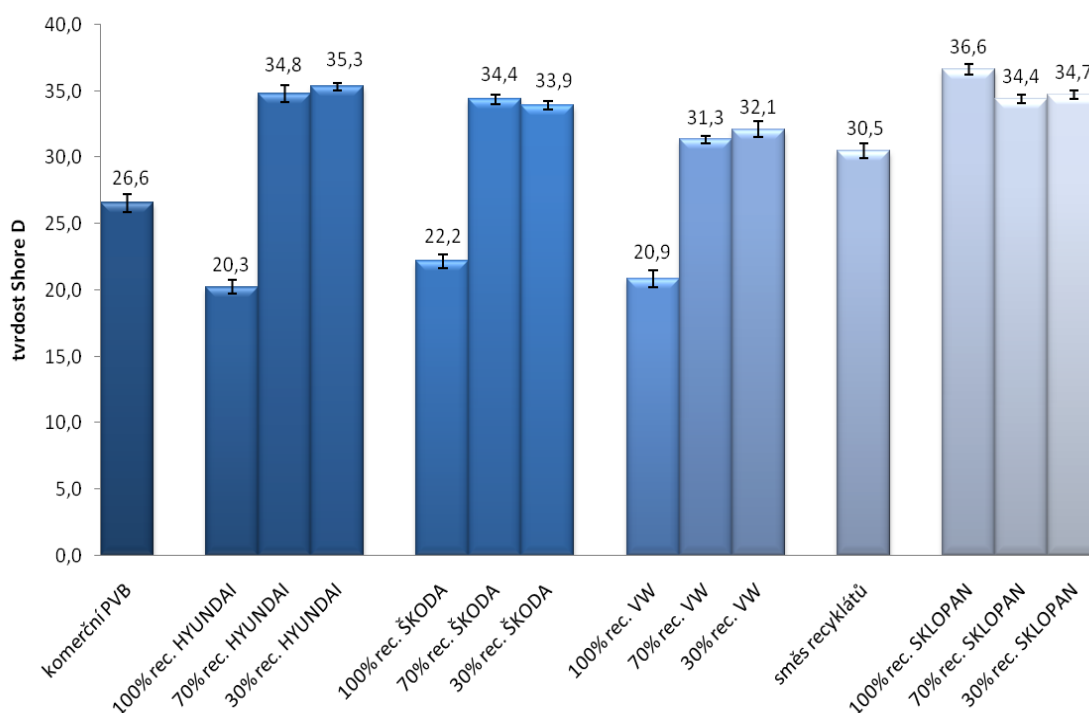
Z výše uvedeného grafického znázornění (obrázek 23) je patrné, že hodnoty ITT různých vzorků a směsí recyklátu PVB se až na dvě výjimky (Škoda, VW) výrazně neodlišovaly od hodnoty komerčního PVB (10,59 g/10 min). Nejvyšší hodnoty ITT (12,79 g/10 min) byly stanoveny právě u vzorků PVB pořízených z automobilu VW, nejnižší hodnoty ITT vykazovaly vzorky PVB pořízené z automobilu Škoda (5,65 g/10 min). Vzhledem k tomu, že výchozí polymery fólií aplikovaných ve VBS jsou pravděpodobně od různých dodavatelů, vykazují tedy tyto polymerní systémy odlišné vlastnosti, a to zejména v oblasti různých molekulových hmotností (odlišná délka polymerních řetězců). Výkyv hodnot ITT u vzorků pořízených z automobilů Škoda i VW či nepatrné rozdílnosti u ostatních recyklátů oproti komerčnímu PVB může být tedy způsobeny právě rozdílnými molekulovými hmotnostmi a jejich odlišnými délkami jednotlivých polymerních řetězců. Rozdíly v naměřených hod-

notách ITT u recyklátů Sklopan oproti hodnotám ostatních vzorků PVB může být ještě umocněn nadměrným obsahem jak zbytkového skla, tak i samotných nečistot.

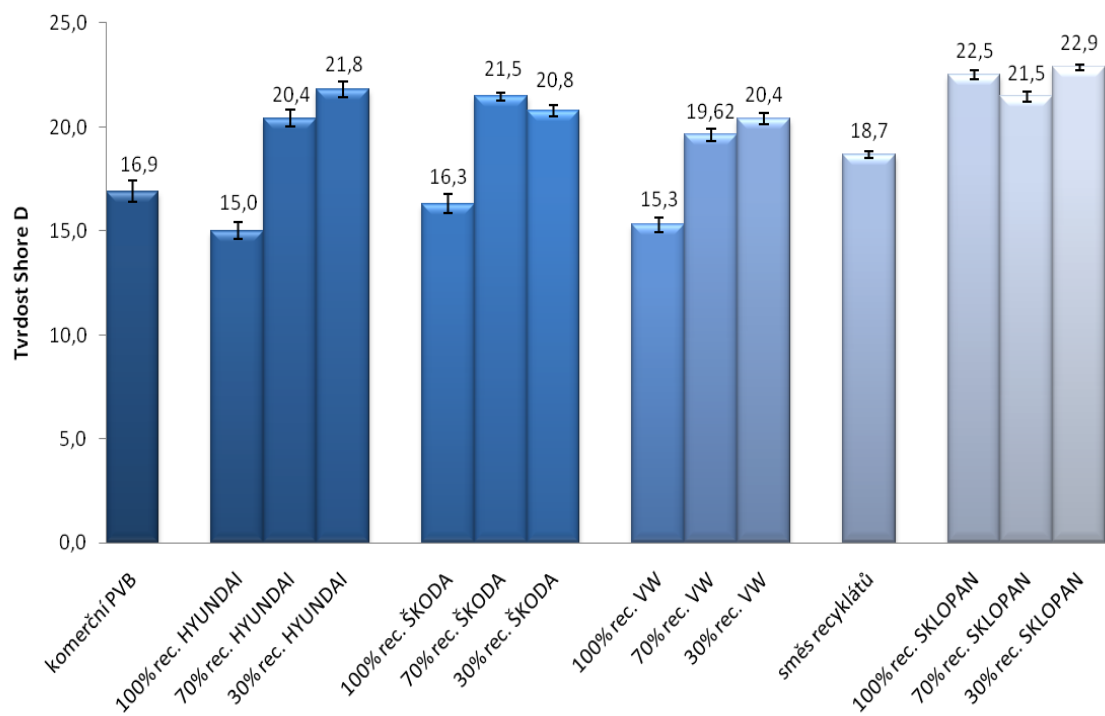
### 10.3 Stanovení tvrdosti Shore D

Z grafických vyhodnocení stanovení tvrdosti Shore D v čase 1 a 15 s (obrázek 24 a 25) je patrné, že výsledky z měření tvrdosti pro oba způsoby recyklace se výrazně liší. Tento trend v odlišnostech může být způsoben vedle různých výchozích materiálů i samotnými podmínkami recyklace, jež jsou pro jednotlivé typy recyklace různé.

Jak již bylo řečeno v předchozím odstavci, i materiálové složení výchozích produktů má významný vliv na naměřené hodnoty tvrdosti Shore D. Hovoříme zejména o typu použitého změkčovadla a jeho poměrnému množství v systému PVB. Vysoké hodnoty tvrdosti Shore D u recyklátů Sklopan mohou být ještě umocněny přítomností nečistot či zbytkových střeptů skla, jež byly do systému PVB začleněny při delaminačních procesech suchého způsobu. Při míchání jednotlivých směsí recyklátu PVB mohlo dojít vlivem zamíchání 2 odlišných změkčovadel k následné částečné ztrátě jejich funkčnosti a tím i k nárůstu hodnot tvrdosti u jednotlivých směsí recyklátu PVB pořízených z automobilů Hyundai, Škoda a VW.

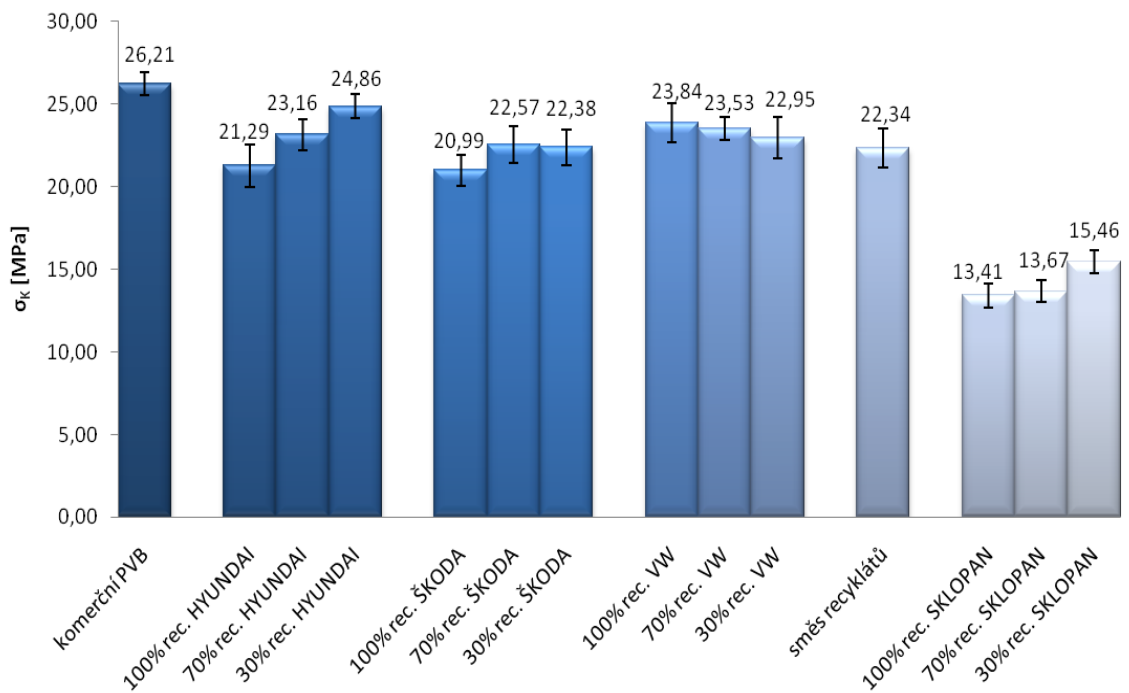


Obrázek 24: Stanovení tvrdosti Shore D v čase 1 s

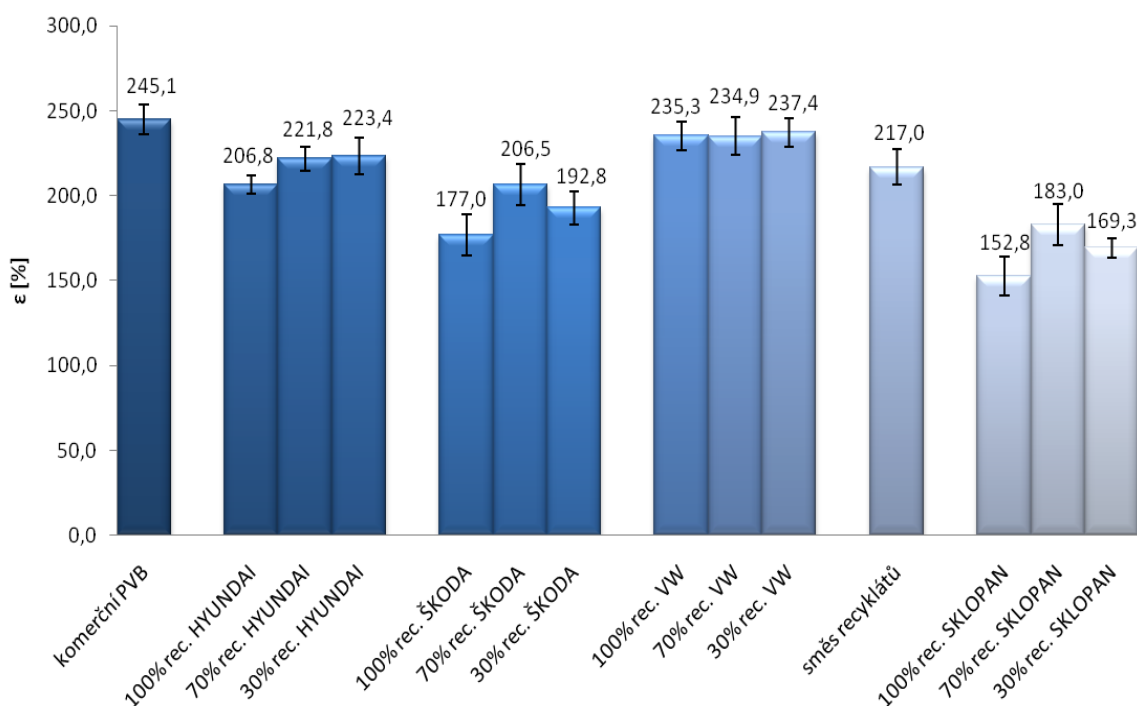


Obrázek 25: Stanovení tvrdosti Shore D v čase 15 s

### 10.4 Stanovení mechanických tahových vlastností



Obrázek 26: Napětí při přetržení jednotlivých vzorků recyklátu PVB

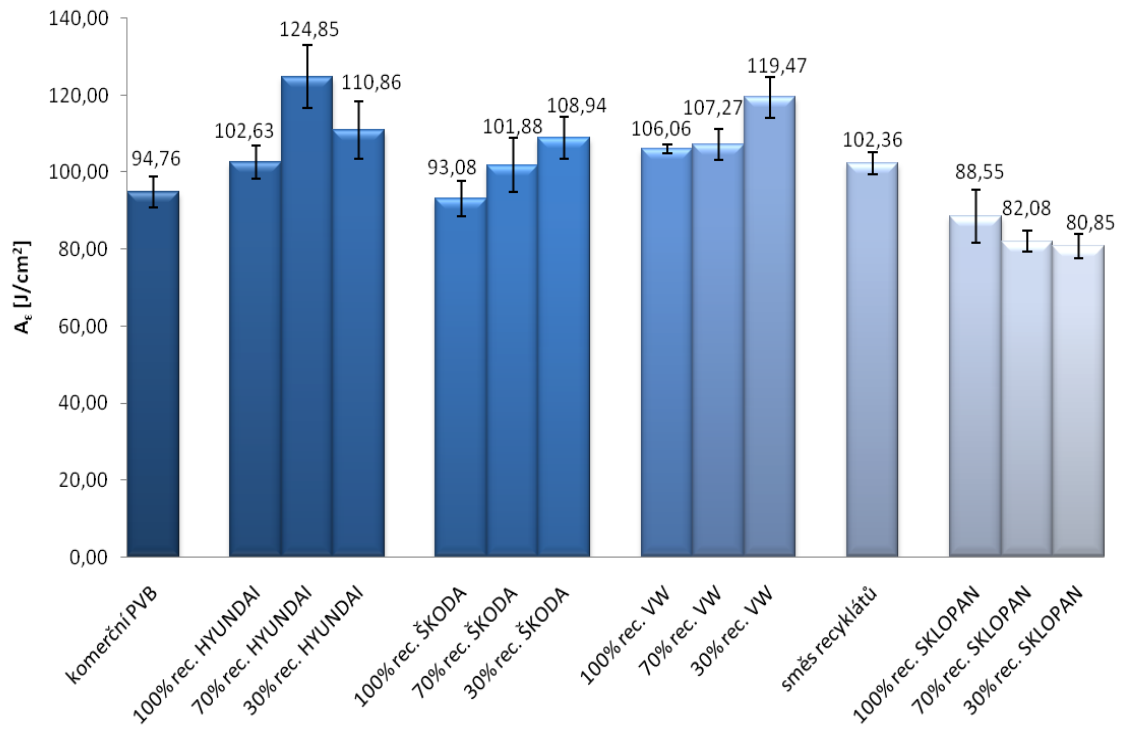


Obrázek 27: Dloužitelnost vzorků recyklátu PVB

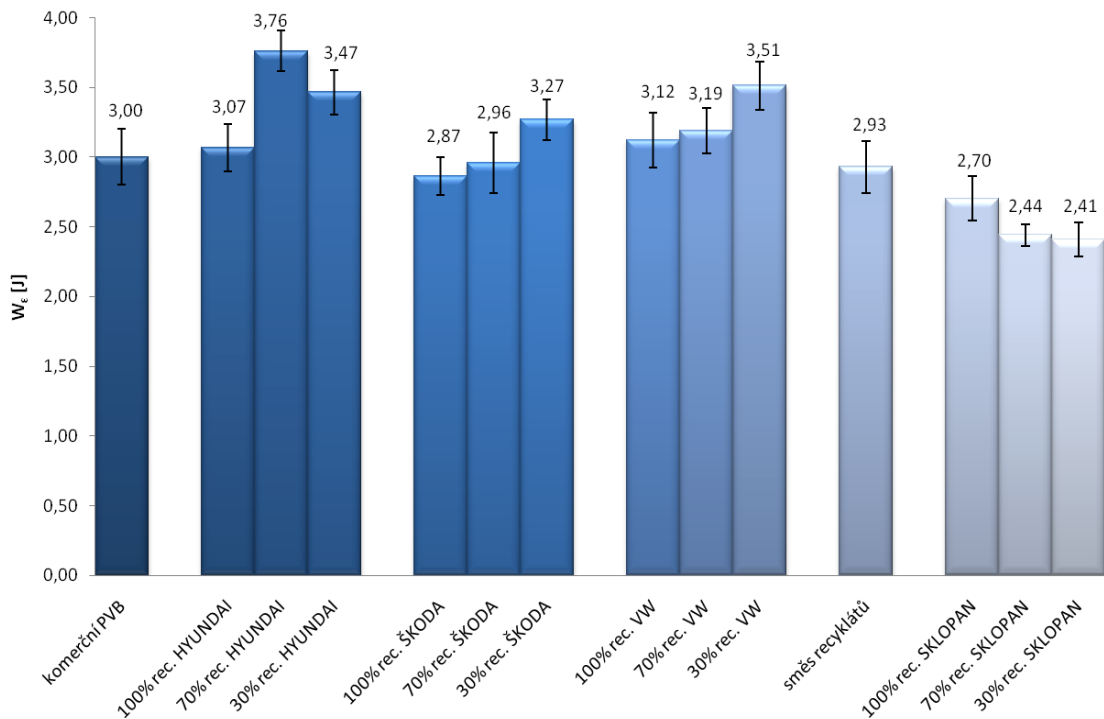
Z naměřených hodnot mechanických tahových zkoušek a jejich grafického znázornění, napětí při přetržení (obrázek 26) a dloužitelnost (obrázek 27) jednotlivých vzorků recyklátů PVB je patrné, že způsob provedení materiálové recyklace má významný vliv na výsledné mechanické vlastnosti tahem jednotlivých vzorků.

U vzorků PVB a jejich směsí pořízených z automobilů Hyundai, Škoda a VW nedošlo vlivem recyklace (mokrý delaminační způsob) k významnému zhoršení hodnot  $\sigma_K$  či  $\epsilon$  oproti komerčnímu materiálu PVB. Z naměřených výsledků lze také konstatovat, že poměrné zastoupení komerčního PVB ve směsích recyklátů má významný vliv na výsledné mechanické vlastnosti tahem těchto směsí. Z grafických znázornění (obrázek 26 a 27) je patrné, že s vzrůstajícím poměrem komerčního PVB nedochází u většiny směsí k jejich nekompatibilitě a tím i ke ztrátě mechanických vlastností. U recyklátů Sklopan (obrázek 26 a 27) lze vidět, že způsob provedení materiálové recyklace (suchý delaminační způsob) má významný vliv na výsledné mechanické vlastnosti tahem těchto recyklátů. U těchto vzorků a jejich směsí dochází k rapidnímu snížení hodnot  $\sigma_K$  či  $\epsilon$  oproti hodnotám komerčního PVB. Tento fakt může být ovlivněn pravděpodobně nadměrným obsahem zbytkového skla a nečistot v systému těchto vzorků či vlastními podmínkami recyklace. U směsí recyklátů Sklopan lze zpozorovat také to, že začleněním určitého množství komerčního PVB do jejich systému vede k mírnému zlepšení výsledných mechanických vlastností směsí Sklopan.

### 10.5 Stanovení rázové houževnatosti v tahu



Obrázek 28: Rázová houževnatost v tahu jednotlivých vzorků recyklátu PVB



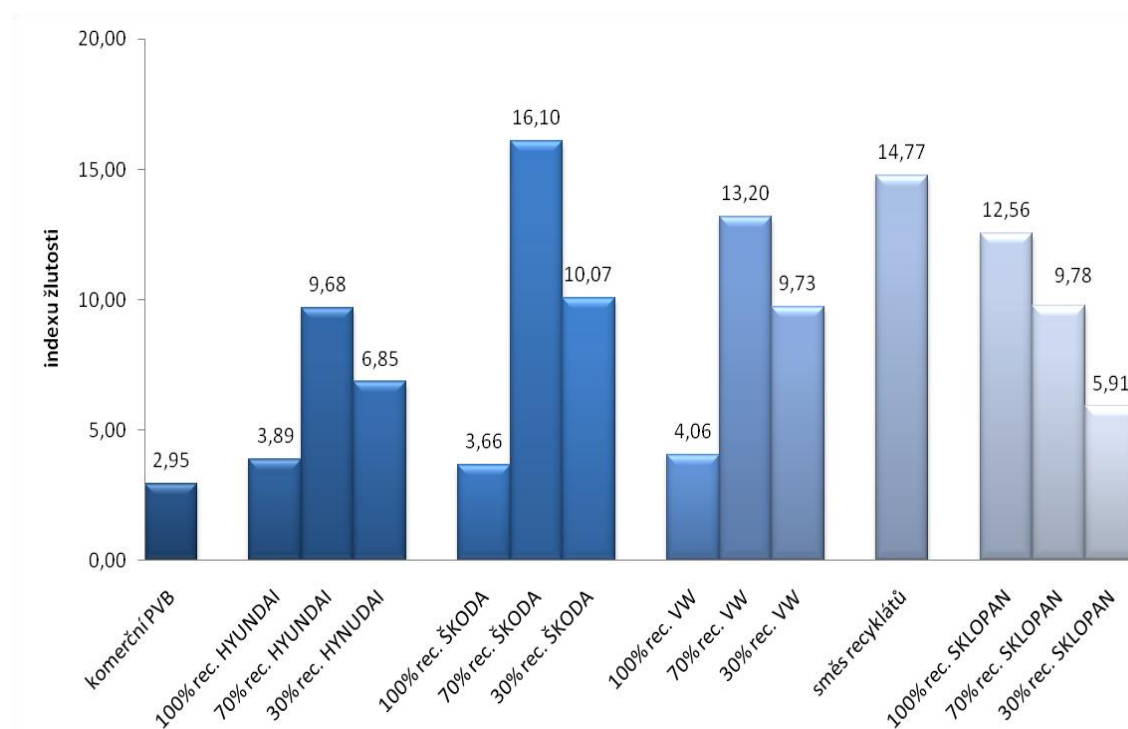
Obrázek 29: Grafické znázornění energie vyvozené dopadem kladiva

Z naměřených hodnot dynamických zkoušek rázové houževnatosti tahem a jejich grafického znázornění (obrázek 28 a 29) jednotlivých vzorků recyklátů PVB je patrné, že způsob provedení materiálové recyklace má významný vliv na výsledné dynamické rázové vlastnosti těchto vzorků.

Ze stanovení rázové houževnatosti tahem (obrázek 28) lze vypožorovat, že recykláty PVB i jejich směsi pořízené z automobilů Hyundai, Škoda a VW (mokrý delaminační způsob) vykazují oproti komerčnímu PVB vyšší hodnoty  $A_{\varepsilon}$ . Tento fakt může být ovlivněn částečným nasíťováním systému vlivem zvýšené teploty během zpracovatelských procesů nebo částečnou ztrátou funkčnosti změkčovadla vlivem zamíchání dvou různých typů změkčovadel ve směsích PVB, což se projevilo i u stanovení tvrdosti Shore D. U recyklátu Sklopan a jeho směsi byly naměřeny nejnižší hodnoty  $A_{\varepsilon}$ . Tento pokles hodnot oproti komerčnímu PVB může být způsoben, stejně jako u předchozích stanovení, vysokým obsahem zbytkového skla či ostatních nečistot v jejich systému.

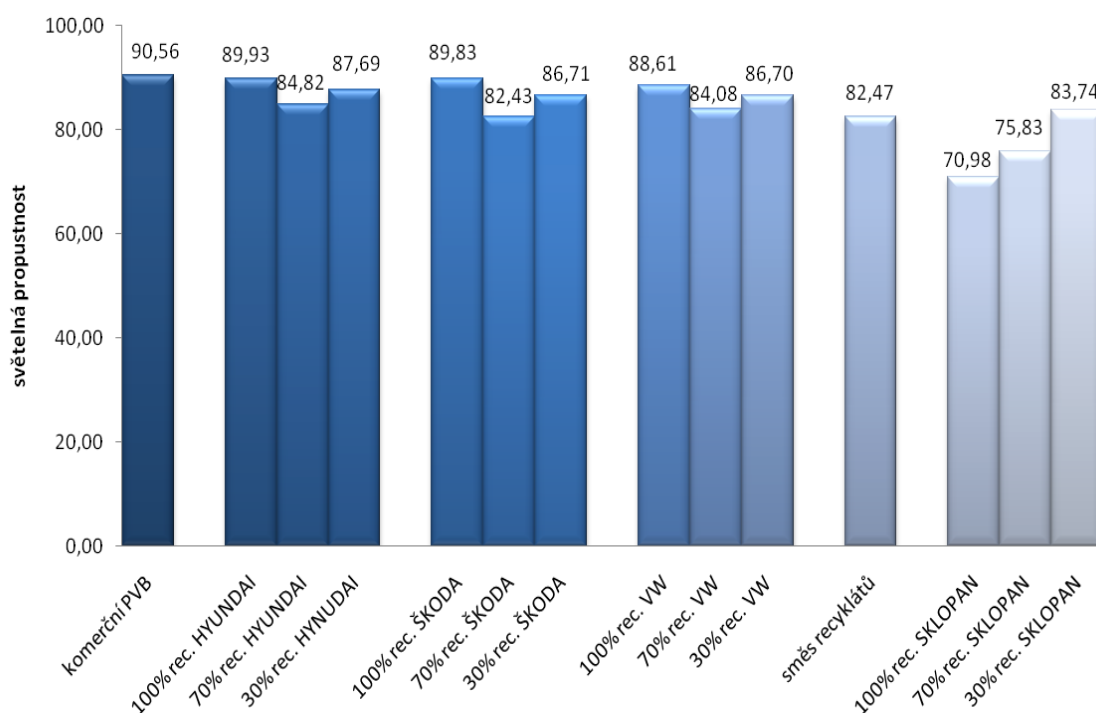
Naměřené hodnoty energie vyvozené úderem dopadajícího kladiva (obrázek 29) odpovídají hodnotám rázové houževnatosti, jež byly potřebné pro přetržení zkoušených vzorků.

## 10.6 Stanovení indexu žlutosti a propustnosti pro světlo



Obrázek 30: Index žlutosti jednotlivých vzorků recyklátu PVB

Ze stanovení indexu žlutosti (obrázek 30) je patrné, že přídavnými zpracovatelskými procesy dochází k ovlivnění samotné hodnoty indexu žlutosti. Zejména tedy u recyklátů pořízených z automobilů Hyundai, Škoda a VW dochází k nárůstu hodnot indexu žlutosti oproti komerčnímu PVB. Recyklát Sklopan vykazuje 4 násobný nárůst hodnoty indexu žlutosti oproti komerčnímu materiálu. Tento fakt může být způsoben nadměrným znečištěním těchto vzorků. U všech směsí recyklátů dochází vlivem dalšího přídavného zpracovatelského procesu (míchání) k nárůstu stupně indexu žlutosti. Poměrné množství recyklátu v systému PVB také ovlivňuje index žlutosti, a to tak, že s rostoucím přídavkem komerčního PVB dochází ke snížení samotné hodnoty indexu žlutosti.



Obrázek 31: Propustnost pro světlo jednotlivých vzorků recyklátu PVB

Stejně jako index žlutosti, tak i světelná propustnost (obrázek 31) je ovlivněna stejnými faktory. Světelná propustnost se tedy všeobecně zhoršuje s narůstajícím počtem přídavných zpracovatelských procesů. U recyklátů z automobilů Hyundai, Škoda a VW dochází k mírnému poklesu hodnot propustnosti pro světlo oproti komerčnímu PVB. Hlubší propad hodnoty světelné propustnosti u recyklátů Sklopan je ještě umocněn mírou znečištění. Směsi recyklátů vykazují další poklesy hodnot světelné propustnosti a to zejména vlivem přídavného procesu míchání na Brabenderu. Poměrné množství recyklátu ve směsích PVB ovlivňuje světelnou propustnost a to tak, že s rostoucím přídavkem komerčního PVB dochází ke zvýšení hodnot světelné propustnosti.



## ZÁVĚR

Jednotlivé vzorky a jejich směsi komerčního PVB BUTACITE® G, recyklátů od různých výrobců PVB fólií aplikovaných ve VBS na automobilech Hyundai, Škoda a VW či recyklát liberecké společnosti Sklopan byly podrobeny mechanickým, dynamickým a optickým zkouškám, a to zejména z důvodů zhodnocení vlivu poměru recyklátu na výsledné vlastnosti systému ve výše uvedených typech PVB určených pro aplikace VBS či porovnání způsobu provedení dvou rozdílných materiálových recyklací (mokrý x suchý delaminační způsob).

Z naměřených hodnot stanovení obsahu zbytkového skla lze vyvodit, že mokrý delaminační způsob recyklace VBS se oproti suchému jeví jako výrazně přijatelnější právě proto, že přináší materiály vykazující nižší obsah zbytkového skla, které by pravděpodobně byly vhodnější pro případnou opětovnou extruzi PVB fólií s následnou aplikací ve VBS. Suché delaminační procesy přinášejí recykláty s příliš vysokým obsahem zbytkového skla, jež by při takovém obsahu skla nebylo možné využít pro další aplikace PVB fólií ve formě VBS. Ovšem tento vyšší obsah zbytkového skla má i negativní vliv na ostatní vlastnosti recyklátů, jako jsou mechanické, dynamické či optické vlastnosti. Tyto recykláty PVB vykazující příliš vysoký obsah zbytkového skla byly pořízeny za předem definovaných podmínek recyklačních pochodů suchého delaminačního způsobu společností Sklopan. Teoreticky je ovšem možné, že samotnou změnou podmínek recyklace suchého delaminačního způsobu lze získat i materiály, které vykazují nízký obsah zbytkového skla.

Naměřené hodnoty ITT jednotlivých vzorků recyklátů PVB poukázaly na fakt, že způsob provedení materiálové recyklace (mokrý x suchý) a poměr obsahu recyklátu v jednotlivých směsích výrazně neovlivňují samotné hodnoty ITT. Tyto hodnoty mohou být tedy ovlivněny samotným materiálovým složením výchozích surovin polymeru a to zejména molekulovou hmotností a s ní i spojenou délkou polymerních řetězců.

Stanovení Shore D, respektive tedy tvrdost vzorků recyklátů PVB je ovlivněna samotným způsobem provedení materiálové recyklace (mokrý x suchý) a má tak vliv na výsledné hodnoty tvrdosti Shore D. Pro opětovné zhodnocení těchto recyklátů ve formě fólií aplikovaných ve VBS by se jako přijatelnější způsoby recyklace mohly jevit spíše mokré delaminační pochody. Kromě již výše zmíněného způsobu recyklačního provedení má na výsledné hodnoty tvrdosti také vliv změkčovadlo, přesněji tedy jeho typ a procentuální

zastoupení v systému. Poměrné množství jednotlivých složek ve směsích recyklátů PVB nemá výrazný vliv na výsledné hodnoty tvrdosti Shore D.

Mechanické vlastnosti tahem jsou silně ovlivněny způsobem recyklačního provedení. Pro opětovné aplikace PVB fólií ve formě VBS by případně mohly najít uplatnění vzorky, které byly připraveny delaminačními pochody mokrého způsobu recyklace. Vzhledem k vysokému obsahu zbytkového skla u materiálů připravených suchou delaminací (rec. Sklopan), se tyto recykláty jeví jako nevhodné pro opětovné užití. Je také zřejmé, že vliv poměru recyklátu, přesněji tedy vzrůstající poměr komerčního PVB ve směsi recyklátu způsobuje nárůst hodnot mechanických vlastností.

Lepších dynamických rázových vlastností v tahu bylo dosaženo u vzorků získaných prostřednictvím mokrých delaminačních pochodů. Kromě způsobu provedení materiálové recyklace může mít na rázové vlastnosti tahem ve směsích PVB i vliv částečného nasátí systému či částečná ztráta funkčnosti změkčovadel vlivem zamíchání 2 různých typů.

Ze zkoušek optických vlastností je patrné, že způsob provedení materiálové recyklace výrazně ovlivňuje jak hodnoty indexu žlutosti, tak i světelné propustnosti. Pro opětovné aplikace PVB fólií ve formě VBS by pravděpodobně mohly najít uplatnění pouze vzorky připravené delaminačními pochody mokrého způsobu recyklace. Recykláty PVB připravené delaminačními pochody suchého způsobu vykazovaly vyšší zákal fólií, způsobený zejména vysokým obsahem nečistot a zbytkového skla. Při míchání směsí recyklátů s komerčním PVB dochází ke zlepšení optických vlastností ve směsích, jež vykazují právě vyšší obsah komerčního PVB. Je také důležité si uvědomit, že s každým přibývajícím zpracovatelským procesem dochází u vzorků PVB i jejich směsí k celkovému zhoršení optických vlastností.

Z výše uvedených poznatků lze vyvodit celkem logický závěr, a to ten, že způsob provedení materiálové recyklace (mokrý x suchá delaminace) má výrazný vliv na výsledné mechanické, dynamické i optické vlastnosti. Pokud mícháme směsi recyklátů a komerčního PVB, dochází ke zlepšení mechanických i dynamických vlastností, ale zároveň ke ztrátě vlastností optických. Výrazný vliv na výsledné vlastnosti má i materiálové složení výchozích polymerů (molekulová hmotnost, typ a množství daného změkčovadla). Poměr recyklátu ve směsích PVB má v mnoha případech také vliv na výsledné vlastnosti materiálu PVB. Za účelem dosažení lepších optických vlastností u směsí recyklátů PVB je vhodnější použít směs s nižším obsahem recyklátu (30% rec.) než směs s vyšším obsahem recyklátu (70% rec.). Použití samotného recyklátu je nevhodné, jelikož nelze zajistit dodávky recyklátu od

jednoho výrobce. Recyklát by se tedy musel použít ve směsích od různých dodavatelů, čímž ovšem dochází ke ztrátě hlavně optických vlastností. Je tedy lepší míchat směsi s komerčním PVB, než pouze směsi ze samotných recyklátů.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] RAAB, M. a J. KOTEK. Quo vaditis, polymery?: Materiály z velkých molekul. In: *Vesmír: přírodovědecký časopis* [online]. c2009 [cit. 2012-04-21]. 88. ISSN 1214-4029. Dostupné z: <http://www.vesmir.cz/clanky/clanek/id/8220>
- [2] MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK. *Polymery: Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [3] WADE, B. Vinyl Acetal Polymers. EBD-EL-AZIZ, A. S. et al *Encyclopedia of polymer science and technology* [online]. John Wiley, c2003, 381 - 398 [cit. 2012-04-21]. ISBN 978-047-1440-260. Dostupné z: <http://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471440264.pst473/abstract>
- [4] SEYMOUR, R. B. a Ch. E. CARRAHER. *Polymer chemistry: an introduction*. New York: Marcel Dekker, c1981, 564 s. ISBN 08-247-6979-1.
- [5] GREGOR, F., L. KOUDELKA a M. VANKO. *Polyvinylacetát*. 1. vyd. Bratislava: Slovenské vydavateľ'stvo technickej literatúry, 1962.
- [6] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie II: polymerní materiály - studijní text*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, c2005, 87 s.
- [7] Polyvinyl Butyral. In: *IHS Chemical* [online]. c2012 [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/polyvinyl-butyral.aspx?pu=1&rd=chemihs>
- [8] SVOBODA, J. *Studium vlastností PVB fólií*. Zlín, 1987. Kandidátská disertační práce. VUT v Brně, Fakulta technologická.
- [9] MARK, J. E. *Polymer Data Handbook* [online]. 1. vyd. New York: Oxford University Press, c1999, 1012 s. [cit. 2012-04-22]. ISBN 01-951-0789-6. Dostupné z: [http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/docs/20061/polymer\\_data\\_handbook.pdf](http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/docs/20061/polymer_data_handbook.pdf)
- [10] SOLUTIA. *Butvar: polyvinyl butyral resin - properties and uses* [online]. St. Louis, c2006 [cit. 2012-04-21]. Dostupné z: [http://www.butvar.com/pdfs/en/Butvar\\_Properties\\_and\\_Uses.pdf](http://www.butvar.com/pdfs/en/Butvar_Properties_and_Uses.pdf)
- [11] KURARAY SPECIALITIES EUROPE. *Mowital: technical data sheet* [online]. Frankfurt nad Mohanem, 2004 [cit. 2012-04-21]. Dostupné z: [http://www.kianresin.com/TDS/Resins/Mowital\\_Technical\\_Data\\_Sheet.pdf](http://www.kianresin.com/TDS/Resins/Mowital_Technical_Data_Sheet.pdf)

- [12] Poly(vinyl acetate) and its Derivates. BRYDSON, J. *Plastics Materials* [online]. 7. vyd. Elsevier, c1999, 386 - 397 [cit. 2012-04-22]. ISBN 0-7506-4132-0. Dostupné z: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=440&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=440&VerticalID=0)
- [13] BAČOVSKÝ, L. *Nové poznatky o kopolymeru etylén-vinyl alkohol*. Zlín, 2010. 47 s. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů.
- [14] FINCH, C. *Polyvinyl alcohol: developments*. 2. vyd. New York: Wiley, c1992, 870 s. ISBN 04-719-9850-8.
- [15] MARTEN, F. L. Vinyl Alcohol Polymers. EBD-EL-AZIZ, A. S. et al *Encyclopedia of polymer science and technology* [online]. John Wiley, c2002, 399 - 436 [cit. 2012-04-21]. ISBN 978-047-1440-260. Dostupné z: <http://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471440264.pst384/abstract>
- [16] BILLMEYER, F. W. *Textbook of polymer science*. 2. vyd. New York: Wiley-Interscience, c1971, 598 s. ISBN 04-710-7296-6.
- [17] LIU, R., B. HE a X. CHEN. Degradation of poly(vinyl butyral) and its stabilization by bases. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2008, vol. 93, no. 4 [cit. 2012-04-21]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391008000104>
- [18] KURARAY SPECIALITIES EUROPE. *Mowital: polyvinyl butyral of superior quality* [online]. Frankfurt nad Mohanem, 2003 [cit. 2012-04-21]. Dostupné z: [http://www.kuraray-am.com/pvoh-pvb/downloads/Mowital\\_brochure.pdf](http://www.kuraray-am.com/pvoh-pvb/downloads/Mowital_brochure.pdf)
- [19] SKEIST, I. *Handbook of adhesives*. 3. vyd. New York: Springer, c1989, 800 s. ISBN 04-120-9681-1.
- [20] PETERKA, J. *Lepení konstrukčních materiálů ve strojírenství*. 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1980, 792 s.
- [21] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie I - studijní text*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, c2005, 107 s.
- [22] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, c2006, 278 s. ISBN 80-7080-617-6.

- [23] SCHNABEL, W. *Polymer degradation: principles and practical applications*. Wien: Hanser Publishers, 1981, 227 s. ISBN 3-446-13264-3.
- [24] MĚŘÍNSKÁ, D., M. TUPÝ, V. KAŠPÁRKOVÁ, J. POPELKOVÁ, J. ZVONÍČEK, D. PIŠTĚK a P. SVOBODA. Degradation of Plasticized PVB During Reprocessing by Kneading. *Macromolecular Symposia* [online]. 2009, vol. 286, no. 1 [cit. 2012-04-21]. DOI: 10.1002/masy.200951214. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/masy.200951214>
- [25] DOLEŽEL, B. *Odolnost plastů a pryží*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, c1981.
- [26] POPELKOVÁ, J. *Porovnání mechanických a fyzikálních změn vlastností PVB při různých typech degradací*. Zlín, 2009. 73 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů.
- [27] EBNESAJJAD, S. *Handbook of adhesives and surface preparation: technology, applications and manufacturing*. 1. vyd. Oxford: William Andrew, 2011, 427 s. ISBN 978-1-4377-4461-3.
- [28] ZAJÍČKOVÁ, M. *Zhodnocení metod pro stanovení obsahu skla v PVB recyklátu*. Zlín, 2011. 74 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů.
- [29] Kanadský balzám. In: MAXDORF. *Velký lékařský slovník: on-line* [online]. c2008 [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: <http://lekarske.slovníky.cz/pojem/kanadsky-balzam>
- [30] Glass history: 20th century. In: MERKENICH, S. *Staatliches Berufskolleg* [online]. c2006 [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: <http://www.rheinfit.de/glass%20lessons/lesson1-20thcent.htm>
- [31] PIŠTĚK, D. *Stanovení změn chemických vlastností PVB při různých typech degradací*. Zlín, 2008. 81 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů.
- [32] DuPont Moravia, spol. s r.o. In: *PlasticPortal.eu* [online]. c2011 [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: <http://www.plasticportal.cz/cs/podla-cinnosti/ci/829/sub-ci/839/dupont-moravia-spol-s-ro/f/538>

- [33] NOVAL GLASS. *Innovative leading in glass: Noval laminated safety and security glass* [online]. c2011 [cit. 2012-04-21]. Dostupné z: <http://www.novalglass.com/DownLoad/Laminated-Safety-Glass-Introduction.pdf>
- [34] Vrstvené sklo a vrstvené bezpečnostní sklo ČSN EN ISO 12543. In: SÁZOVSKÝ, M. *Miroslav Sázkovský: SGLASS* [online]. c2010 [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: <http://www.sazovsky.cz/posudky-na-sklo/stavebni-sklo/vrstvene-sklo-a-vrstvene-bezpecnostni-sklo-csn-en-iso-12543/>
- [35] PIŠTĚK, D., D. MĚŘÍNSKÁ a M. TUPÝ. *The influence of plasticizers on mechanical and optical properties of recycled polyvinyl butyral* [online]. Catania: Mathematical Methods and Techniques in Engineering and Environmental Science, 2011 [cit. 2012-04-22]. ISBN 978-161-8040-466. Dostupné z: <http://www.wseas.us/e-library/conferences/2011/Catania/Catania-52.pdf>
- [36] ASTIN GLASS. *Laminované bezpečnostní designové sklo* [online]. Litultovice, c2010 [cit. 2012-04-21]. Dostupné z: [http://www.astincz.cz/cze/laminovane\\_glass.pdf](http://www.astincz.cz/cze/laminovane_glass.pdf)
- [37] Laminated Glass. In: *Happy Glasswork* [online]. c2011 [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: <http://www.happyglasswork.com/laminated-glass.html>
- [38] AZAPAGIC, A., A. EMSLEY a I. HAMERTON. *Polymers: the environment and sustainable development*. Hoboken, NJ: John Wiley, c2003, 219 s. ISBN 04-718-7741-7.
- [39] TUPÝ, M., J. ZVONÍČEK a D. MĚŘÍNSKÁ. Problematika recyklace PVB fólie určené pro bezpečnostní skla. *Plasty a kaučuk*. 2008, vol. 45, no. 7 - 8, 208 - 211.
- [40] SHARK SOLUTIONS. *The World Leader in Recycling Post Consumer PVB* [online]. c2010 [cit. 2012-04-21]. Dostupné z: [http://shark-solutions.com/archive/brochures/Company\\_brochure.pdf](http://shark-solutions.com/archive/brochures/Company_brochure.pdf)
- [41] PAVLÍNEK, V. UNIVERZITA TOMÁŠE BATI, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. *Kontrolní a zkušební metody: studijní text* [online]. Zlín, 2011 [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/>
- [42] ČSN EN ISO 868. *Plasty a ebonit - Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)*. Praha: Český normalizační institut, 2003, 12 s.
- [43] SWALLOWE, G. M. *Mechanical properties and testing of polymers: an A-Z reference*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, c1999, 299 s. ISBN 0-4128-0170-1.

- [44] Tahová zkouška. In: *Fyzikální sekce MFF UK* [online]. c2012 [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: [http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz\\_fyziky\\_pro\\_DS/display.php/kontinuum/2\\_6](http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/kontinuum/2_6)
- [45] ČSN EN ISO 527-3. *Plasty - Stanovení tahových vlastností - část 3: zkušební podmínky pro fólie a desky*. Praha: Český normalizační institut, 1997, 12 s.
- [46] ČSN EN ISO 8256. *Plasty - Stanovení rázové houževnatosti v tahu*. Praha: Český normalizační institut, 2005, 20 s.
- [47] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. 2. přepr. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, c2003, 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [48] VIK, M. *Základy měření barevnosti*. 1. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci, c1995, 109 s. ISBN 80-7083-162-61.
- [49] HUNTER ASSOCIATES LABORATORY. *Easy Match QC: uživatelská příručka*. 2. vyd. c2008, 87 s.



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

A	absorbance
$A_\varepsilon$	rázová houževnatost v tahu
$\alpha$	alfa
ABS	akrylonitril-butadien-styrenový kopolymer
b	šířka střední části zkušebního tělesa
$\beta$	beta
$\text{Ba(OH)}_2$	hydroxid barnatý
BEL	Belgie
C	rázový korekční faktor
c	koncentrace absorbující látky
$\text{Ca(OH)}_2$	hydroxid vápenatý
CIE	Commision Internationale de l'Eclairage: mezinárodní organizace pro osvětlení
cos	goniometrická funkce kosinus
Cu	měď
C=O	karbonylová skupina
$^\circ\text{C}$	stupeň Celsia
$C_x$	koeficient osvětlení
$C_z$	koeficient pozorovatele
ČR	Česká republika
Da	dalton
E	Youngův modul pružnosti
$E_K$	kinetická energie
$E_P$	potenciálová energie
$\varepsilon$	poměrné prodloužení
$\varepsilon_\alpha$	molární absorpční koeficient

$\varepsilon_t$	tažnost
€	euro
F	působící síla
$\Phi$	prošlý zářivý tok
$\Phi_0$	dopadající zářivý tok
G	hmotnost kladiva
g	zemské tíhové zrychlení
GER	Německo
h	výška počáteční polohy kladiva
$\Delta h$	rozdíl výšek poloh kladiva
$H_D$	hodnota tvrdosti materiálu
hm. %	hmotnostní procenta
$H_3PO_4$	kyselina fosforečná
IR	infračervený
ITT	index toku taveniny
J	joule
JAP	Japonsko
Kč	korun českých
kg	kilogram
KOH	hydroxid draselný
kys.	kyselina
l	rozměr vzorku při prodloužení
$l_0$	původní délka vzorku
$l_t$	délka vzorku při přetržení
$\Delta l$	rozdíl délek vzorku před a po protažení
log	dekadický logaritmus

---

LSG	layered safety glass
M	molární hmotnost
m	hmotnost
μm	mikrometr
MASS	Massachusetts
MICH	Michigan
MPa	megapascal
NaOH	hydroxid sodný
např.	například
N.C.	Severní Karolína
O <sub>2</sub>	kyslík
PC	polykarbonát
Pd	palladium
PE	polyetylén
pH	vodíkový exponent
PMMA	polymethylmetakrylát
ppm	parts per million
PS	polystyren
PVAC	polyvinylacetát
PVAL	polyvinylalkohol
PVB	polyvinylbutyral
PVF	polyvinylformal
rec.	recyklát
S	plocha
s	sekunda
\$	dolar

---

$\sigma$	pevnost v tahu
$\sigma_K$	napětí při přetržení
s.r.o.	společnost s ručením omezeným
T	transmitance
t	interval času
TGA	termogravimetrie
$T_g$	teplota skelného přechodu
$T_m$	teplota tání
tzn.	to znamená
tzv.	takzvaný
3GO	triethylenglykol-di-(2-ethylhexanoát)
USA	Spojené státy americké
UV-VIS	ultrafialový-viditelný
v	rychlost
VBS	vrstvené bezpečnostní sklo
VW	Volkswagen
W	deformační práce (energie)
$W_\varepsilon$	korigovaná rázová práce
$W_k$	ztráty třením a kyvem
X, Y, Z	koeficienty trichromatických hodnot
YI	index žlutosti
Zn	zinek

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1: Acetalizace PVAL [3] .....	12
Obrázek 2: Celosvětová produkce PVB (2009) [7] .....	14
Obrázek 3: Molekulová struktura PVB [9] .....	15
Obrázek 4: Wackerův proces výroby vinylacetátu [12] .....	17
Obrázek 5: Technologické schéma výroby PVB rozpouštědlový způsobem [3] .....	19
Obrázek 6: Technologické schéma výroby PVB ve vodní lázni [3] .....	20
Obrázek 7: Síťovací reakce PVB s pryskyřicí epoxidového typu [18] .....	23
Obrázek 8: Výrobní linka PVB fólie [26] .....	31
Obrázek 9: Struktura a kompozice vrstev VBS [33, 34] .....	33
Obrázek 10: Aplikační možnosti VBS [37] .....	34
Obrázek 11: Recyklační proces VBS [40] .....	37
Obrázek 12: Průběh diagramu tahové křivky [44] .....	39
Obrázek 13: Uspořádání kyvadla a vzorku rázové zkoušky tahem [41] .....	42
Obrázek 14: Mokvý způsob delaminace VBS .....	48
Obrázek 15: produkty recyklačních pochodů .....	49
Obrázek 16: Homogenizace fólií na dvouválci COLLIN W 100 T .....	50
Obrázek 17: Lisování vzorků PVB .....	52
Obrázek 18: Muflová pec NABERTHERM .....	53
Obrázek 19: Tvrdoměr HP 2001 se zkušebním stojanem BS 61 .....	54
Obrázek 20: Přístroje pro měření mechanických a dynamický zkoušek tahem .....	55
Obrázek 21: Spektrofotometr Ultra Scan Pro HUNTERLAB .....	56
Obrázek 22: Zbytkový obsahu skla u jednotlivých typů recyklátu PVB (%) .....	57
Obrázek 23: Grafické znázornění ITT různých vzorků recyklátu PVB .....	58
Obrázek 24: Stanovení tvrdosti Shore D v čase 1 s .....	59
Obrázek 25: Stanovení tvrdosti Shore D v čase 15 s .....	60
Obrázek 26: Napětí při přetržení jednotlivých vzorků recyklátu PVB .....	60
Obrázek 27: Dloužitelnost vzorků recyklátu PVB .....	61
Obrázek 28: Rázová houževnatost v tahu jednotlivých vzorků recyklátu PVB .....	62
Obrázek 29: Grafické znázornění energie vyvozené dopadem kladiva .....	62
Obrázek 30: Index žlutosti jednotlivých vzorků recyklátu PVB .....	63
Obrázek 31: Propustnost pro světlo jednotlivých vzorků recyklátu PVB .....	64

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1: Největší světoví producenti materiálu PVB [3].....	16
Tabulka 2: Vstupní suroviny procesu míchání směsí .....	51
Tabulka 3: Namíchané směsi recyklátu PVB .....	51