

Zhodnocení metod pro stanovení obsahu skla v PVB recyklátu

Bc. Martina Zajíčková

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martina ZAJÍČKOVÁ**
Osobní číslo: **T090243**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Zhodnocení metod pro stanovení obsahu skla v PVB recyklátu.**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši na dané téma
2. Připravte vzorky recyklovaného PVB pro další měření
3. Zhodnoťte vlastnosti připravených vzorků
4. Diskutujte získané výsledky a vypracujte závěr

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] Schnabel W.: Polymer Degradation, Principles and Practical Applications. Akademie-Verlag, Berlin 1981.

[2] Wypych, G, Handbook of Material Weathering, 4th Edition, ChemTec Publishing. 2008, ISBN: 978-1-60119-486-2.

[3] The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis, A.K. Dhaliwal, J.N. Hay, Thermochimica Acta 391, 2002

[4] Mleziva, J., Šňupárek, J., Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití, 2. vydání, Praha, Sobottáles, 2000, ISBN 80-85920-7

[5] Svoboda, J., Studium vlastností polyvinylbutyralových fólií, Kandidátská disertační práce, VUT v Brně, Fakulta technologická, 1987

[6] N R.L. Glough, N.C. Billingham, K.T. Gillen, Polymer Durability, American Chemical Society, Washington, DC, 1996.

[7] Licencované elektronické databáze

[8] Internet

Vedoucí diplomové práce:

Ing. David Pištěk
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

11. února 2011

Termín odevzdání diplomové práce:

30. května 2011

Ve Zlíně dne 11. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



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

Příjmení a jméno: Martina Zajíčková

Obor: Inženýrství polymerů

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 ¹⁾;
- 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 ³⁾ 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

.....

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

(1) Vysoká škola nevýdělečně 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.

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

(3) Do práva autorského také 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 vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ 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). Odporuje-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 analýzou obsahu skla v PVB recyklátu a posouzením vlivu recyklace na vlastnosti PVB. Pro stanovení obsahu skla byly připraveny delaminované vzorky při různých podmínkách. Spalováním v muflové peci a filtrací byl stanoven obsah skla a tyto dva způsoby byly porovnány mezi sebou. Následně byly vzorky PVB recyklátu podrobeny měření vlastností, které jsou pro opětovnou extruzi PVB fólií pro vrstvená bezpečnostní skla rozhodující, konkrétně byla sledována propustnost pro světlo, index žlutosti a tahové zkoušky.

Klíčová slova: polyvinylbutyral, vrstvené bezpečnostní sklo, recyklace, obsah skla

ABSTRACT

The thesis deals with analysis of glass content in recycled PVB and with influence of recycling on properties of PVB. Samples for glass content determination were prepared at different conditions. The glass content in the samples was determined by combustion in a muffle furnace and by filtration. These two methods were compared among each other. In consequence, the properties of recycled PVB samples were measured, concretely the properties, which are dominant in re-extrusion of PVB film for laminated safety glasses, that are transmittance, yellowness index and tensile tests.

Keywords: polyvinyl butyral, laminated safety glass, recycling, content of glass

Ráda bych poděkovala všem, kteří přispěli ke vzniku této diplomové práce. Zvláště vedoucímu mé práce Ing. Davidu Pištěkovi za odborné vedení, cenné rady, připomínky a nezbytně nutnou kritiku, které mi poskytl při vypracování diplomové práce.

Poděkování také patří mé rodině a příteli, kteří mě vždy ve studiu podporovali.

*Důkazem vysokého vzdělání je schopnost mluvit o největších věcech
nejjednodušším způsobem.*

Emerson Ralph Waldo

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYVINYL BUTYRAL	13
1.1 PŘÍPRAVA PVB	13
1.2 VLASTNOSTI POLYVINYLACETALŮ.....	14
1.2.1 Vlastnosti PVB.....	15
1.3 APLIKACE PVB	15
1.4 VÝROBA PVB FÓLIE.....	17
1.5 ZMĚKČOVADLA	18
1.6 ADHEZE PVB FÓLIE KE SKLU.....	19
1.7 VRSTVENÉ BEZPEČNOSTNÍ SKLO.....	20
1.8 VÝROBA VBS	21
1.8.1 Sklo	21
1.8.2 Výroba taženého skla	22
1.8.3 Výroba plaveného skla	22
1.8.4 Výroba VBS	22
1.9 VLASTNOSTI VBS	24
2 ZDROJE PVB RECYKLÁTU	26
2.1.1 Odpad vznikající přímo při výrobě PVB fólie	26
2.1.2 Trim.....	27
2.1.3 Rekuperát z automobilových skel	28
2.2 MOŽNOSTI RECYKLACE AUTOMOBILOVÝCH SKEL.....	28
2.3 DEGRADACE PVB	30
2.4 CHOVÁNÍ MĚKČENÉHO PVB PŘI DEGRADACI.....	30
2.5 VLIV ORGANICKÝCH ROZPOUŠTĚDEL NA ZÁNÍK VODÍKOVÉ VAZBY.....	31
2.6 VLIV VODY OBSAŽENÉ V PVB NA ROZPAD VODÍKOVÉ VAZBY	32
2.7 VLIV TEPLoty, ČASU A PROSTŘEDKU K ROZPADU VODÍKOVÉ VAZBY	32
3 ANALYTICKÉ METODY	34
3.1 ODBĚR VZORKŮ.....	34
3.2 OBSAH VLHKOSTI	34
3.2.1 Ztráta vlhkosti sušením	36

3.3	FILTRACE	36
3.4	SPALOVÁNÍ V MUFLOVÉ PECI.....	39
3.5	ULTRAFIALOVÁ A VIDITELNÁ SPEKTROMETRIE	39
3.6	STANOVENÍ INDEXU ŽLUTOSTI.....	41
3.6.1	Barevný model CIE	42
3.7	TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	43
4	CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	45
II	PRAKTICKÁ ČÁST	46
5	POUŽITÉ MATERIÁLY, CHEMIKÁLIE A PŘÍSTROJE.....	47
5.1	CHEMIKÁLIE.....	47
5.2	MATERIÁL	47
5.3	PŘÍSTROJE A VYBAVENÍ.....	47
6	PŘÍPRAVA VZORKŮ	49
6.1	DELAMINACE VBS	49
6.2	VYSUŠENÍ RECYKLOVANÝCH FÓLIÍ Z PVB	50
6.3	PŘÍPRAVA ROZTOKU Z PVB.....	50
6.4	PŘÍPRAVA VZORKŮ NA SPALOVÁNÍ V MUFLOVÉ PECI.....	50
6.5	PŘÍPRAVA PVB NA LISOVANÉ DESTIČKY	51
6.6	PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO TAHOVÉ ZKOUŠKY	51
7	METODY STANOVENÍ	53
7.1	STANOVENÍ VLHKOSTI V DELAMINOVANÉ PVB FÓLII	53
7.2	STANOVENÍ PROPUSTNOSTI PRO SVĚTLO A INDEXU ŽLUTOSTI	53
7.3	STANOVENÍ OBSAHU SKLA POMOCI FILTRACE	54
7.4	STANOVENÍ OBSAHU SKLA POMOCÍ SPALOVÁNÍ V MUFLOVÉ PECI	55
7.5	STANOVENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ POMOCÍ TAHOVÝCH ZKOUŠEK.....	55
8	VÝSLEDKY A DISKUZE	56
8.1	OBSAH VLHKOSTI V RŮZNÝCH TYPECH PVB FÓLIÍCH	56
8.2	POROVNÁNÍ METOD OBSAHU SKLA	56
8.3	STANOVENÍ OBSAHU SKLA POMOCÍ FILTRACE	57
8.4	STANOVENÍ OBSAHU SKLA POMOCÍ SPALOVÁNÍ V MUFLOVÉ PECI	59
8.5	SROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ OBSAHU SKLA.....	60
8.6	STANOVENÍ PROPUSTNOSTI PRO SVĚTLO.....	61
8.7	STANOVENÍ INDEXU ŽLUTOSTI.....	62
8.8	STANOVENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTI POMOCÍ TAHOVÝCH ZKOUŠEK.....	63
	ZÁVĚR	67

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	69
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	72
SEZNAM OBRÁZKŮ	73
SEZNAM TABULEK.....	74

ÚVOD

Počet vozidel v České republice neustále stoupá. Na přelomu roku 2005/ 2006 dosáhl 4 miliónů kusů. Tento počet vozidel byl podle prognóz očekáván až na úrovni roků 2012 nebo 2015. V dnešní době je nutnost tyto autovraky demontovat, třídit a recyklovat k opětovnému využití. Tento úkol se vztahuje také na vrstvená bezpečnostní skla, která jsou složena z dvou tabulí skla a PVB fólie.

Recyklace je strategie, která opětovným využíváním odpadů šetří přírodní zdroje a současně omezuje zatěžování životního prostředí škodlivinami. Recyklace umožňuje zajištění surovin v případě jejich nedostatku, snížení nákladů při stoupajících cenách primárních materiálů a snížení ekologické zátěže životního prostředí produkovanými odpady [1].

V procesu recyklace se odpady stávají vstupními surovinami pro výrobu nových produktů. Takto je tomu i u vrstvených bezpečnostních skel, kdy při jeho separaci vzniká sklo a delaminovaná PVB fólie. Bohužel separace není jednoduchý způsob, musí být aplikovány takové podmínky, kdy dosáhneme co nejčistších druhotných produktů a u PVB bude docházet co nejmenším změnám ve struktuře, protože PVB je díky svému složení velmi citlivý k degradaci [2].

Velice důležitou roli pro opětovné využití PVB pro extruzi na fólie pro VBS je obsah nečistot konkrétně skla v PVB recyklátu, po překročení hodnoty 0,1 % se na tuto aplikaci PVB recyklát nedá použít, protože by způsobil zákal u vrstvených bezpečnostních skel [3].

Možné separace PVB fólie od VBS jsou suchý způsob a mokrá způsob. U suchého způsobu je bohužel produktem pouze čisté sklo, které je možno dále využívat k recyklaci. Polymerní fólie je natolik znečištěna zejména sklem, že nelze dále využívat a končí na skládkách. Mokrá způsob je mnohem přijatelnější. Vodní medium je schopno zaručit výrazné odplavení skelných stěpů, avšak může měnit strukturu PVB [3].

I. TEORETICKÁ ČÁST

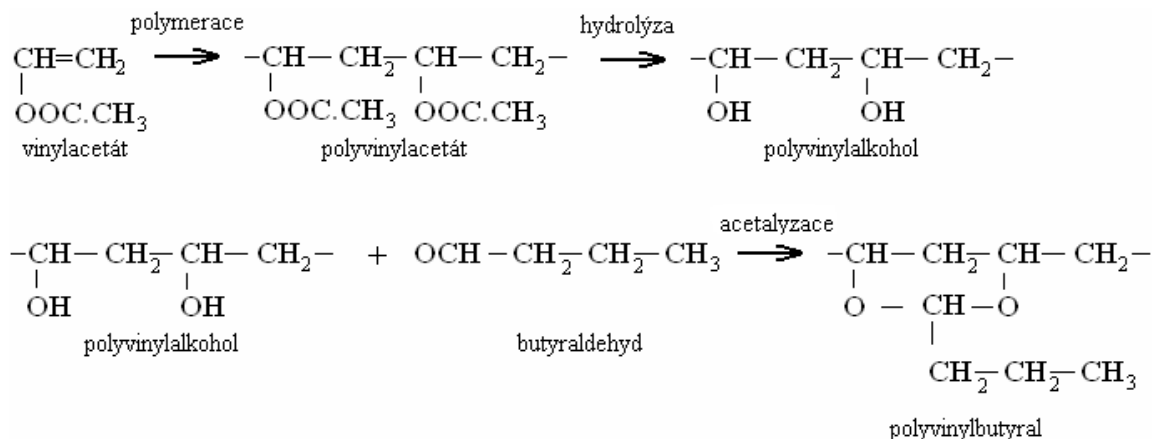
1 POLYVINYLBUTYRAL

Polyvinylbutyral (PVB) je termoplastický polymer, spadající do skupiny polyvinylacetalů, je nejpoužívanějším polymerem z této skupiny a tvoří 90 % celé světové produkce polyvinylacetalů. Jeho využití je zejména jako surovina pro výrobu automobilových bezpečnostních skel a ve stavebnictví. Polyvinylbutyral vyrábí na světě jen několik málo společností, obvykle ve formě fólie, což je zpracovaný PVB prášek společně se změkčovadlem [4,5].

1.1 Příprava PVB

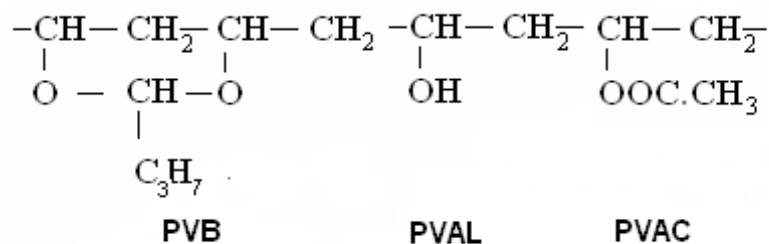
Jak už bylo výše zmíněno, polyvinylbutyral je plast, který patří do skupiny polyvinylacetalů, což jsou kondenzační produkty vyrábějící se buď přímo hydrolýzou polyvinylacetátů v přítomnosti příslušného aldehydu v kyselině sírové nebo chlorovodíkové nebo acetylační polyvinylalkoholu, opět v přítomnosti minerální kyseliny. Konkrétně při výrobě PVB spolu reagují polyvinylalkohol a butyraldehyd [4,5,6].

Schéma celé přípravy PVB je znázorněno na následujícím obrázku (Obr. 1).



Obr. 1: Schéma přípravy PVB [5]

Výsledný polymer neobsahuje pouze čistý PVB, jelikož se připravuje přes mezikrok polymerace vinylacetátu za vzniku polyvinylacetátu. Dále jeho hydrolýzou vzniká polyvinylalkohol a následnou acetylací butyraldehydem na polyvinylbutyral. Na následujícím obrázku (Obr. 2) je vidět strukturální vzorec konečného produktu [5].



Obr. 2: Vzorec výsledného polymeru [5]

Procentuální obsah funkčních skupin polymeru vhodného pro výrobu folií pro vrstvené bezpečnostní sklo se s různým výrobcem příliš neliší. Poměr finální struktury je následující [5,6,7]:

- acetalové (butyralové) skupiny (stanovené jako PVB) 70 – 82 %
- hydroxylové skupiny (stanovené jako PVAL) 13 – 25 %
- acetátové skupiny (stanovené jako PVAC) 0 - 3 %

1.2 Vlastnosti polyvinylacetalů

Vlastnosti polyvinylacetalů jsou závislé na stupni polymerace výchozího polyvinylacetátu, na stupni hydrolýzy, na povaze použitého prostředí a aldehydu a na stupni acetalyzace. Při použití stejného výchozího PVAL klesá se stoupající molekulovou hmotností aldehydu teplota tání (T_m) vzniklého polyvinylacetalu a také T_m klesá se zvyšující se stupněm acetalyzace [7].

Mechanické vlastnosti a rozpustnost polyvinylacetalů závisejí také na volbě použitého aldehydu. Konkrétně vlastnosti ovlivňují molární hmotnost, stupeň acetalyzace a také délka řetězce použitého aldehydu. Vyšší aldehydy produkují měkčí produkty s nižší pevností v tahu a snazší rozpustností [7].

Průmyslové sféře mají velký význam hlavně polyvinylformal a polyvinylbutyral s různým obsahem acetátových a hydroxylových skupin a s různou molární hmotností. Tyto polymery tvoří bílá zrna nebo prášek. Filmy z polyvinylacetalů se vyznačují dobrou adhezí

na kovy a sklo, velmi dobrou stálostí na světle a v neposlední řadě dobrými mechanickými vlastnostmi, zvláště houževnatostí [7].

1.2.1 Vlastnosti PVB

PVB je amorfni převážně lineární s malým obsahem statisticky náhodně rozptýlených skupin, jejichž obsah ovlivňuje řadu vlastností výsledného produktu. Obsah acetalových skupin ve struktuře PVB má zásadní vliv. S rostoucím obsahem těchto skupin se zvyšuje odolnost vůči vodě, roste flexibilita a rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech a pevnost fólie. S rostoucími hydroxylovými skupinami roste adheze, rozpustnost v polárních rozpouštědlech a také hydrofobita. A s přibývajících acetalovými skupinami klesá teplota skelného přechodu (T_g) a viskozita. Vlastnosti také ovlivňuje molekulová hmotnost (M), s rostoucí M se zvyšuje houževnatost materiálu a viskozita, naopak klesá adheze k ostatním materiálům [7,8].

U komerčních typů PVB je teplota tání (T_m) v rozmezí od 107 – 135 °C, hmotnostní průměr molárních hmotností je v intervalu od 30 000 - 270 000. Některé PVB vykazují náznak bimodality distribuční křivky molárních hmotností, a to zejména v oblasti vyšších molekulových hmotností, která má vliv především na povrchovou kvalitu vytlačované PVB fólie, a to vznikem podmínek pro povrchový lom taveniny [5,9].

PVB se rozpouští v alkoholech a v glykolech, ve směsích s alkoholy se pak rozpouští v ketonech, esterech a aromatických uhlovodících. PVB se například nerozpouští v alifatických uhlovodících a rostlinných olejích. V čistém benzenu a toluenu botná [8].

1.3 Aplikace PVB

Aplikace PVB se dělí z hlediska viskozity na:

- Nízkoviskózní
- Středně viskózní
- Vysokoviskózní

Nízkoviskózní typy PVB díky výborné přilnavosti ke kovům se používají pro výrobu laků na fólie a na tuby. Také se používá na základní nátěry na kov především na hliník, jako rozpouštědlo se používá etanol s příměsí izopropylalkoholu. Tyto nátěry zasychají i za

běžné teploty. Pro zlepšení adheze k materiálu se vypalují při teplotě 100 až 120 °C po dobu 15 až 25 minut. Také se používají jako pojivo v keramice a společně s polyvinylacetalu je vhodný zejména pro použití ve směsích tiskařských barev [8,9].

Aplikace středně viskózních typů PVB se nejčastěji uplatňuje u silně mechanicky namáhaných laků na kovy (pro laky na konzervy, dobře odolné nárazů). Z toho důvodu se často používají jako vypalovací laky v kombinaci s fenolformaldehydovými, močovinoformaldehydovými nebo melaminformaldehydovými pryskyřicemi. Oblíbené jsou kombinace s rezoly a etherifikovaným butanolem. Přídavek etherifikovaného butanolu dosahuje hodnoty až 90 % a vede ke zvýšení odolnosti vůči tvrdosti a chemikáliím. PVB v kombinaci s polyvinylbutyral s tetraoxychromanem zinečnatým a s kyselinou fosforečnou se používá na tzv. reaktivní základní nátěrové hmoty, které ještě více zvyšují přilnavost PVB k oceli, hliníku a lehkým slitinám. Toto velmi těsné spojení vrstvy reaktivního základu a podkladového kovu je zajištěno komplexem PVB-pigment kyseliny fosforečné. Na tyto velmi tenké vrstvy už kolem 10 μm základního nátěru lze nanést téměř všechny nátěrové hmoty [8].

Vysokoviskózní typy PVB jsou používány jako mezivrstvy silikátových skel (tzv. bezpečnostních skel) v automobilovém nebo a architektonickém průmyslu. Celosvětově, 65 % PVB je použito na automobilní aplikace. PVB se také prosadil mezi výrobci fotovoltaických modulů, jako velice tenké vrstvy, které chrání životní prostředí. Tyto PVB fólie s obsahem změkčovadla se vyrábí vytlačováním při teplotou nad 150 °C. Změkčovadlem je nejčastěji diester triethylenglykolu a kyseliny 2 - ethylmásečné. Změkčené PVB fólie jsou silně plastické a lepivé. Pro získání vysoké adheze folie ke sklu je vhodný PVB s obsahem vinylalkoholových jednotek 17 až 22 hmot. %. Bezpečnostní sklo se připravuje v autoklávech lisováním plavených skel s vloženou PVB fólií. Spojení folie se sklem je založeno na vysoké soudržnosti střední vrstvy polyvinylbuteralové fólie a její velké přilnavosti ke sklu, toto spojení je tak dokonalé, že dojde-li k rozbití skla, ulpí střepy na fólii, čímž se sníží nebo úplně vyloučí zranění osob v důsledku náhodného či úmyslného rozbití. Obchodní názvy PVB folie jsou např.: Mowital B (Hoechst, Německo), Pioloform B (Wacker – Chemie, Německo), Butaflex, (Fatra – ČR), Butvar (Solutia, USA), Butacite® (DuPont, USA) [8,10].

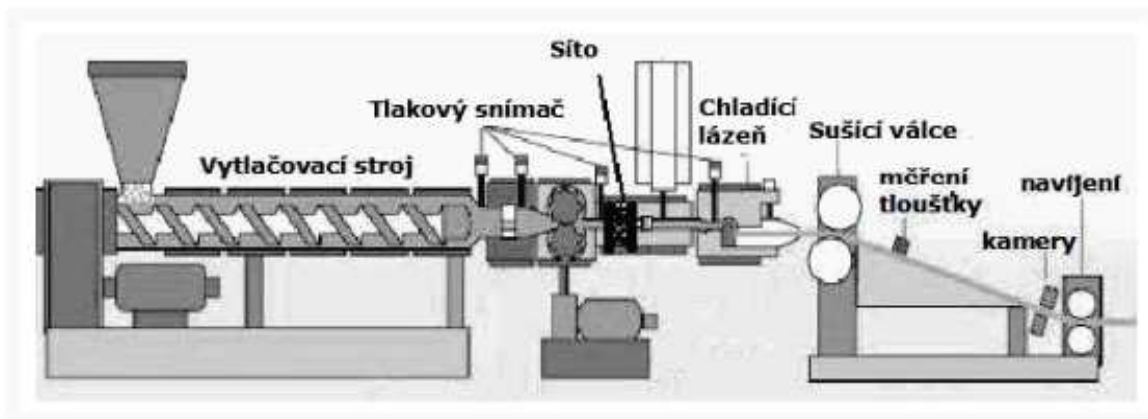
1.4 Výroba PVB fólie

PVB se používá již 70 let, který už od svého počátku je vyráběn jako fólie pro vrstvené bezpečnostní sklo. V současné době ho vyrábí a uvádí na trh celá řada společností na celém světě, včetně GlasNovations UK, DuPont USA (Butacite), Solutia (Saflex), Kuraray Europe GmbH (Trosifol) a Sekisui (S-Lec). V podstatě všechny firmy vyrábějící PVB fólie, mají obdobný princip výroby, která je založena na vytlačování taveniny přes širokoštěrbinovou vytlačovací hlavu, z které vychází fólie se zvrásněným povrchem, což je žádoucí jev při odstranění vzduchu v procesu lisování VBS. Teplota taveniny dosahuje teplot v rozmezí od 160 – 200 °C. Před samotným vytlačováním se polymer smíchá s přísadami, jako jsou daná změkčovadla, benzotriazolové světelné stabilizátory, fenolické tepelné stabilizátory a pro výrobu barevných folií také barevné předsměsi. Míchání směsi se může provádět buď přímo ve vytlačovacím stroji, nebo v samostatných míchacích zařízeních [2].

Složení výrobní linky je závislé na tloušťce vyráběné folie. Tloušťky dělíme do tří skupin, a to na fólie, které se používají pro VBS určená pro stavební průmysl ty jsou v rozmezí od 0,38 po 0,4 mm, dále tloušťky 0,76 až 0,8 mm pro čelní skla automobilů, ale rovněž pro stavební průmysl. A pro speciální aplikace se používají tloušťky 1,14 a 1,52 mm. Šířka PVB fólie může být až 3200 mm [5].

Fólie jsou před navíjením na role separovány vhodným prostředkem to proto, aby se zamezilo slepení, zde se s výhodou využívá polyethylenová fólie či podchlazení pod teplotu skelného přechodu (T_g) na teplotu 5 – 10 °C. V minulosti se jako separátoru používal NaHCO_3 , pokud se fólie nezaprašovala tak se při výrobě kondicionovala na obsah vody od 0,4 – 0,5 hmot. % [5].

Velké množství PVB fólie pro VBS se vyrábí recyklací odřezků z výroby, z přesahů při výrobě VBS a role, jejichž kvalita neodpovídá požadavkům. Ve Zlínském kraji se od roku 1991 zabývá druhotným zpracováním firma RETRIM CZ spol. s r. o., která byla roku 2004 koupena firmou DuPont. V dnešní době vyrábí plnohodnotný produkt použitelný pro výrobu bezpečnostních skel z recyklovaného materiálu s komerčním názvem DuPont Butacite® G, který se výhradně využívá k výrobě vrstvených bezpečnostních skel. Výrobní linka společnosti RETRIM CZ spol. s r. o. je znázorněna na následujícím obrázku [3,11].



Obr. 3: Schéma linky na výrobu PVB fólií [12]

1.5 Změkčovadla

Pro výrobu vrstveného bezpečnostního skla musí PVB fólie obsahovat změkčovadlo, které zajistí vlastnosti jako pružnost a houževnatost. Změkčovadlo pro výrobu PVB fólie musí mít dobrou snášlivost s polymerem, malou těkavost při zpracovatelských teplotách, nesmí podstatně snižovat světelnou propustnost a adhezi PVB ke sklu. Rovněž nesmí změkčovadlo způsobovat žloutnutí nebo jiné barevné změny fólie. Pro PVB fólie se používají primární externí změkčovadla, které zajistí požadované vlastnosti.

Jako změkčovadla mohou být použita [5]:

- trietylglykol-di-2-ethylhexanoát
- trietylglykol-di-2-ethylbutyrát
- tetraetylglykol-di-n-heptanoát
- dietylglykol-dipelargonát
- dibutylsebakát
- dihexyladipát

Tyto změkčovadla jsou používána podle obsahu PVAL skupin. S obsahem okolo 18 hmot. % se používají adipátová změkčovadla, např. dihexyladipát. U PVB s vyšším obsahem PVAL skupin nad 20 hmot. % se používají na bázi glykolů, jako je trietylglykol-di-2-ethylhexanoát [5].

Koncentrace změkčovadel v PVB bývá společně s dalšími přísadami v rozmezí 24 - 31 hmot. % [5].

1.6 Adheze PVB fólie ke sklu

Díky vynikající adhezi ke sklu je PVB jediný, který splňuje podmínky pro výrobu vrstvených bezpečnostních skel.

V citovaném zdroji se autor zmiňuje o studii Gula, kde teorie adheze PVB ke sklu byla popsána pomocí difuzního mechanismu, kdy dochází k vnikání řetězce makromolekul do mikrotrhlin skla, při tomto procesu vznikají mezimolekulární přitažlivé síly a v některých případech i chemické vazby mezi sklem a pojivem. Pokud při tomto procesu působí delší doba, větší tlak a teplota je zaplňování mikrotrhlin efektivnější [5].

Dalším popis adheze PVB – sklo pojednává o tom, že adhezivní vazby jsou většinou tvořeny fyzikálními silami, které jsou založeny na proplétání řetězců. Na základě rozsáhlých prací bylo zjištěno, že vznik adhezivního spoje probíhá ve dvou samostatných stupních [5,13]:

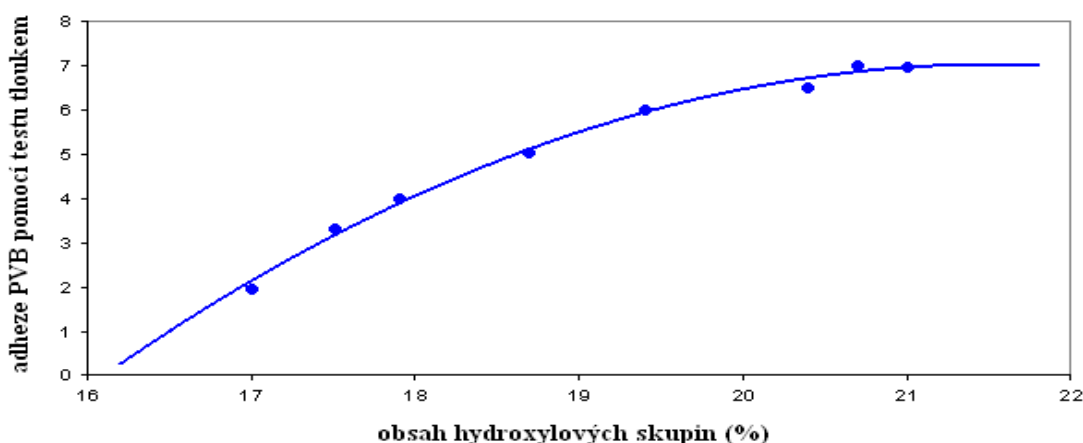
V první fázi probíhá transport pohyblivých částí makromolekul PVB směrem k fázovému rozhraní neboli k povrchu skla. Tento pohyb je obecně vysvětlován difuzními jevy, nebo viskózním tokem. Který z těchto jevů se více uplatňuje je velice obtížné zjistit [5].

V druhé fázi vznikají Van der Waalsovy síly, kterým je přiřkládán největší podíl na adhezi PVB ke sklu. S počtem těchto vazeb pak roste celková plošná velikost jednotlivých vazebných spojů a tím i celková velikost adhezivního spoje. Jako kvantitativní měřítko pro posouzení typu přitažlivých sil lze použít energii vazby, tu lze zjistit ze závislosti adheze na teplotě. Z této závislosti vyplývá, že příčinou adheze jsou sekundární vazebné síly [12,13].

Jako nejdůležitější sekundární vazbou je vazba vodíková, která vzniká mezi silikátem a hydroxylovou skupinou na polymerním řetězci. Tyto vodíkové můstky se nacházejí v řetězci z důvodu úplného nezreagování PVAL s butyraldehydem při samotné výrobě. Na obrázku (Obr. 4) je názorně vidět, nárůst adheze se vzrůstajícím počtem hydroxylových skupin. Důležitou vlastností je i obsah vlhkosti v PVB fólii. Při obsahu vody oko-

lo 2 – 5 % v PVB dojde k nasycení vodíkových vazeb, adheze ke sklu klesne a odpovídá pravděpodobně už jen disperzním silám [5,13].

Zjišťování míry adheze ke sklu je celá řada mezi nejčastější patří empirická metoda hodnocení adheze tloukem, tzv. Pummeltest a dále metody založené na principu tahových či smykových zkoušek [5].



Obr. 4: Závislost adheze PVB ke sklu na množství hydroxylových skupin [13]

1.7 Vrstvené bezpečnostní sklo

Pro výrobu laminovaných bezpečnostních skel se díky své vynikající adhezi používá PVB fólie. Je to jediná fólie, která dovede slepit pomocí speciální technologie dvě skla navzájem a zachová výborné optické i požadované mechanické vlastnosti laminátu [3].

Pojem bezpečnostní sklo znamená, že dojde-li k rozbití skla, ulpí střepy na fólii, čímž se sníží nebo úplně vyloučí zranění osob v důsledku náhodného či úmyslného rozbití. Oblast využití vrstvených bezpečnostních skel není pouze v automobilovém průmyslu, ale můžeme je vidět v různých stavebních aplikacích, jako např. [14]:

- Stavební stroje, zábradlí,
- zasklívání přepážek v bankách,
- zasklívání suterénů obytných budov,
- zasklívání obchodů s exkluzivním zbožím,
- bezpečnostní zasklení v psychiatrických léčebnách,
- zasklívání pavilonů šelem, akvárií a terárií,

- zasklívání oken, dveří, dělicích stěn, všude tam, kde hrozí poranění ostrými střepy.

1.8 Výroba VBS

Vrstvené sklo se vyrábí plošným spojením dvou či více vrstev čirého, barevného nebo reflexní ho skla s jednou či více vrstvami polyvinylbutyralové fólie čiré, barevné, transparentní nebo neprůhledné.

1.8.1 Sklo

Sklo je homogenní amorfní, tuhý materiál, který má v dlouhodobém hledisku vlastnosti a chování kapaliny. Vyrábí se z viskózní skloviny roztavené ve sklářské peci. Suroviny, které se používají na sklo, se dělí na základní, ty jsou nezbytné pro vytvoření určitého druhu skla a pak na suroviny pomocné. Mezi základní suroviny patří: sklářský písek - oxid křemičitý, zčásti lze nahradit oxidem boritým, v optickém skle také oxid fosforečný částečně nahrazuje SiO_2 , uhličitan vápenatý, uhličitan sodný, uhličitan draselný a pro urychlení tavicího procesu se přidávají skleněné střepy (až 50 %). Mezi pomocné látky patří čerňící látky, odbarvovací látky, barvicí a také zakalovací látky atd. [15].

Výroba skloviny probíhá v několika stupních. Za prvé se připraví sklářský kmen tavením při teplotě 1200 – 1500 °C, tím vznikne tekutá sklovina, která se musí vyčeřit, popř. se upravit barvením, odbarvováním nebo zakalením. Tato řídká sklovina se nechává vychladnout na 700 až 1 000 °C, aby se získala optimálně tvárná hmota, která se dále zpracovává na konečný tvar [15].

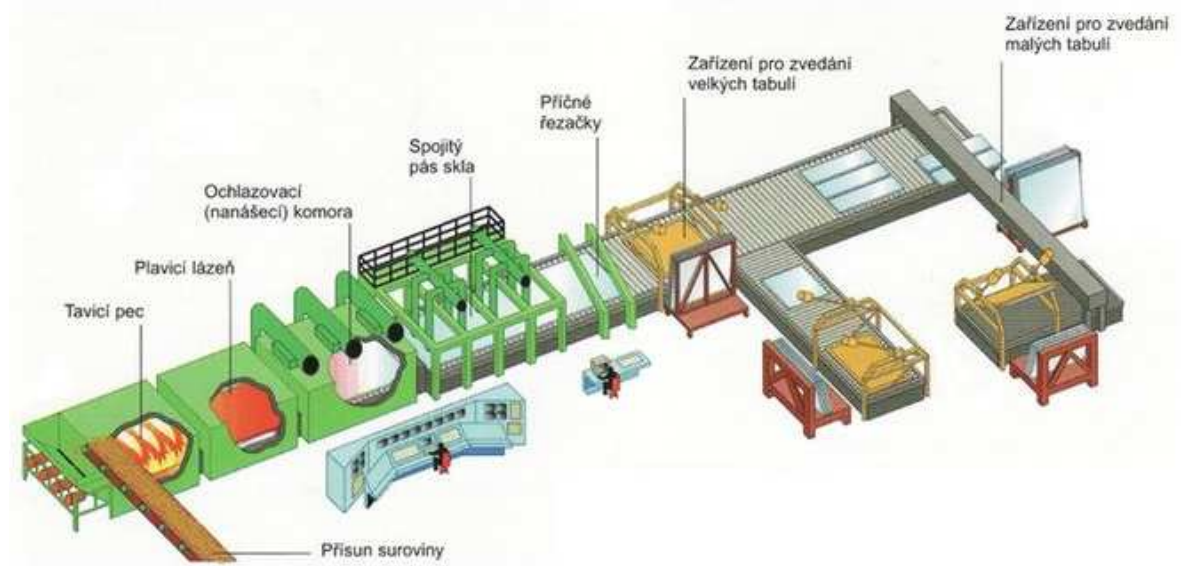
Konečného tvaru se docílí několika způsoby. U výroby VBS se používá tvarování skla tažením nebo plavením, pro výrobu rovných VBS se používá sklo tažené, které se nejčastěji uplatňuje hlavně ve stavebnictví. Sklo plavené se výhradně používá v automobilovém průmyslu [15].

1.8.2 Výroba taženého skla

Je nejběžnější způsob výroby plochého skla. Sklo v roztavené formě se vytahuje nekonečným pásem vzhůru dvojicí azbestových válečků. Po vychladnutí se řeže na předepsané tabule, prokládá papírem a balí [15].

1.8.3 Výroba plaveného skla

Roztavený materiál o teplotě kolem 1000 °C se vylévá z pece do lázně roztaveného cínu ve speciální chemické atmosféře, která je pod neustálou kontrolou. Při plavení po cínu se sklo rovnoměrně rozlévá a vytváří hladkou plochu. Tloušťka plaveného skla je ovlivněna rychlostí pásu, z kterého je tuhnutí sklo vytahováno z lázně. Poté následuje žihání, při kterém vznikají vyleštěné tabule skla s tloušťkou od 0,4 mm do 25 mm a šíří až přes tři metry. Na obrázku je znázorněno schéma výroby plaveného skla [16].



Obr. 5: Schéma výroby plaveného skla [16]

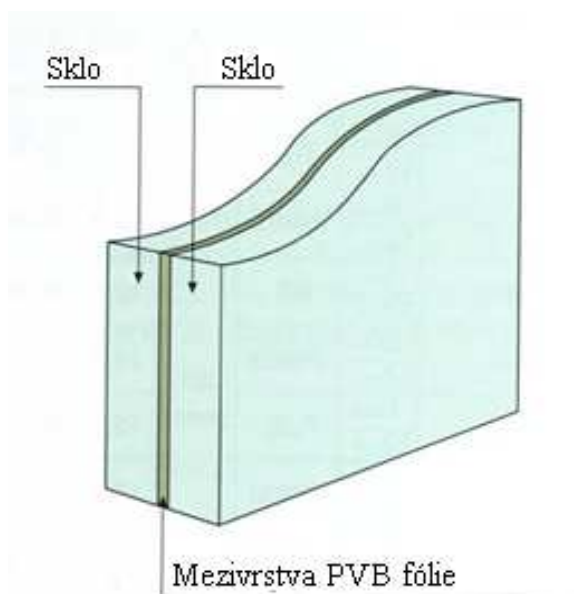
1.8.4 Výroba VBS

Ještě před samostatnou výrobou je velice důležité skladování polotovárů, aby se zabránilo nasávání vlhkost z ovzduší, a proto je skladování skleněných tabulí nutné realizovat v suchých prostorech se stejnou teplotou a ve stojanech tak, aby přístup a proudění vzduchu zamezilo orosení. Skladování polyvinylbutyralové fólie je nutné skladovat v čistých,

klimatizovaných prostorách s definovanou vlhkostí vzduchu a v původních neporušených obalech. Pro skladování těchto materiálů je využíván chladicí box s nastavenou teplotou do 10 °C. Po přesunu fólie bez původního neprodyšného obalu do čisté místnosti je nutné ji nechat nejdříve aklimatizovat. Touto aklimatizací se vyhneme zvýšenému množství vody ve fóliích [17].

Samostatnou výrobu vrstveného bezpečnostního skla je možno rozdělit do tří etap: příprava, v této etapě se provádí mytí skel, formování a vkládání PVB fólie připravené v požadovaných rozměrech. Jako druhou etapou je předlisování. V tomto kroku se připravená skla přesunují k předlisování, kde dochází k prvnímu vzniku adhezivních spojů na rozhraní sklo – fólie a také zde dochází k vytlačení vzduchu, který se do laminátu dostal při předchozím vrstvení. Před předlisování se musí nejprve skla přehřát na požadovanou teplotu a ta je v intervalu od 90 až 130 °C. Tlak při předlisování je v rozmezí 0,15 – 0,2 MPa. Předlisování lze rovněž provést vakuově či kombinací přetlaku a podtlaku. Předlisovaná skla nejsou v celé ploše dokonale transparentní, v některých částech mohou být patrné stopy povrchové úpravy PVB fólie nebo dokonce i zbytky vzduchu [5].

Jako poslední fázi výroby je zalisování, to se provádí ve vzduchových nebo olejových autoklávech při lisovacím tlaku 1 – 1,5 MPa, teplotě 130 – 150 °C, po dobu 15 – 30 minut. Při konečném zalisování dochází k dokončení adhezivního spoje na rozhraní sklo – fólie v celé ploše laminátu. Malé zbytky vzduchu, které zůstaly mezi skly, jsou při lisování absorbovány fólií a VBS je v celé ploše dokonale transparentní. Složení VBS je znázorněno na obrázku níže (Obr. 6) [5].



Obr. 6: Složení vrstveného bezpečnostního skla [18]

1.9 Vlastnosti VBS

Základní úkolem PVB fólie ve vrstveném bezpečnostním skle je zvýšit odolnost proti průrazu a zároveň zabránit roztržení skla v případě úplného rozbití tak, aby nedošlo k zranění osob. Na obrázku (Obr. 7) je VBS při nárazu těžkým předmětem.

Funkce VBS při autohavárii je zabráním vážnějšímu zranění osob sedících na předních sedadlech a to tak, že nedovolí proniknutí hlavy předním sklem, tím by se zabránilo pořezání krčních tepen a proniknutí ostrých střepů do lebky hlavy. VBS zároveň zabraňuje proniknutí předmětů z vnějšího okolí např: kámen uvolněný z nákladního vozu jedoucí před osobním automobilem [5,13].

Je předpokládáno, že se zvyšující se tloušťkou PVB fólie ve složených kompozitních materiálech jako tuhé křehké sklo s měkkou pružnou fólií, vzrůstá i odolnost VBS proti průrazu a tím i bezpečnostní vlastnosti. Také bylo zjištěno, že po dosažení určité tloušťky PVB fólie (okolo 0,76 mm) odolnost VBS proti průrazu vzrůstá jen nepatrně [5,19].



Obr. 7: VBS při nárazu těžkým předmětem (cihly)[18]

Mechanické chování VBS je poměrně složité, zejména v rámci dynamického zatížení při určité rychlosti nárazu do kompozitní struktury. Proto jsou experimentální údaje velmi důležité pro správný návrh VBS. Šetření mechanického chování PVB ve VBS se provádí pod statickým i dynamickým zatížením. Toto šetření se provádí při různých rychlostech

deformace: statické, nízká rychlost nárazu a vysoké rychlosti nárazu. Statické experimenty jsou obvykle prováděny ve formě napětí, tlaku a ohybu [20].

Jako další vlastností neméně podstatnou pro některé osoby s citlivou kůží na slunce tzn. fotosenzitivita je vlastností účinně filtrovat více než 99 % UV záření až do přibližně 375 nm, a to bez ztráty viditelného světla. S novým vývojem je VBS stále více transparentní a může jím procházet vlnové délky nad 380 nm a i přes to zabraňují průchod UV záření. To je velice důležité u pasažérů s tímto onemocněním a při cestování vozem u nich nedochází k exarebaci onemocnění [21].

2 ZDROJE PVB RECYKLÁTU

Výrobní linky celosvětově významných výrobců produkují ročně tisíce tun PVB fólií, které jsou určeny k výrobě VBS používaných v automobilovém nebo architektonickém průmyslu. Odpad PVB fólie může vznikat třemi způsoby [3]:

1. odpad vznikající přímo při výrobě PVB fólie,
2. odpad při výrobě VBS, tzv. trim,
3. odpad VBS skla, recyklací použitých VBS.

2.1.1 Odpad vznikající přímo při výrobě PVB fólie

Odpad vznikající přímo ve výrobě jsou fólie, které svým složením neodpovídají kladeným požadavkům a je to zejména z důvodu kontaminace prachovými částicemi, špatně dispergovanými složkami ve fólii jako je samotné PVB, změkčovadlo, látky nastavující adhezi ke sklu, pigmenty aj. I přesto je tento odpad nejčistší ze všech zmíněných variant. Tento typ odpadu se musí důkladně monitorovat a po zhodnocení se tento materiál přidává zpět do zpracování jen v takovém množství, aby se zachovaly požadované vlastnosti PVB fólie [3].

Druhý typ tohoto velice čistého odpadu jsou okraje, PVB fólie, které se musí odřezávat při výrobě na ploché vytlačovací hlavě. Dochází zde totiž na okrajích fólie k nadměrné relaxaci a vytváří se tzv. neck in. Tato část vytlačené fólie nedopovídá jakostním normám, vzhledem k variabilní tloušťce. Tento typ odpadu se díky veliké čistotě vrací po podrcení zpět do výrobního procesu v jakémkoli množství [3].

Dalším typem odpadního materiálu jsou přejezdové role. Vznikají plynulou přeměnou změny receptury směsi, např. vyrábí-li se fólie s jiným stupněm adheze PVB ke sklu nebo změnou odstínů tmavých pruhů proti slunci. Tyto role PVB jsou velmi čistý materiál a mají vhodné uplatnění u výrobců zpracovávající PVB recyklát [3].

2.1.2 Trim

Při výrobě vrstvených bezpečnostních skel, konkrétně při předlisování vzniká odpad s názvem trim (česky odřezek). Ten vzniká tak, že se použije větší plocha fólie než je plocha skla, poté se vrstvy zalisují a přesah fólie se odřeže [3].



Obr. 8: Nahromaděný trim [22]

Důvodem této technologie výroby VBS, kdy se při pokládání fólie na sklo vyžaduje větší rozměr fólie, je v tom, že PVB fólie je elastická a má sklon se při odvinutí z role a při lisování smršťovat. Kdyby se fólie odřezala přesně podle velikosti skla, došlo by při následném tepelném lisování k částečnému zajetí fólie do skla a na okrajích VBS by se vytvořily viditelné defekty, které jsou nepřijatelné z důvodu požadované kvality [3].

Kvantum trimu, které vzniká při výrobě VBS, je závislé na vztahu geometrie vyráběného VBS automobilového skla a geometrie připraveného přířezu PVB fólie. Geometrie předních VBS je často nepravidelný a řídí se celkovým designem vozu. Ořez fólie z vrstvených předlaminovaných skel pohybuje kolem 1 – 20 cm, to zaleží na typu a tvaru laminovaného skla. V současnosti se množství vznikajícího trimu při výrobě automobilových skel pohybuje kolem 7 – 10 % z celkového množství zpracované fólie. Tato hodnota, závisí na počtu vyrobených předních skel nových automobilů a náhradních VBS. V Evropě se vyrobí 15 milionů aut, a to po přepočítání na trim představuje 1,5 až 2 tisíc tun [3].

2.1.3 Rekuperát z automobilových skel

Jako všechny výrobky jsou i VBS odsouzena ke své limitované životnosti, a to především díky svému účelu, pro který byly vyrobeny. Při opotřebení nebo znehodnocení automobilů vzniká velký objem automobilových skel, která je možno recyklovat. V současné době je obrovské množství autovlaků, a proto je nutnost jednotlivé díly demontovat, třídít a recyklovat k opětovnému využití. Tato povinnost se vztahuje i na přední automobilová skla vyrobená vrstvením, kdy je mezi dvě skla vložena PVB fólie [3].

Jak bylo výše zmíněno VBS se skládá ze dvou skel a PVB fólie silným adhezivním spojením. Toto spojení je však v procesu recyklace překážkou, a to z důvodu silné vazby anorganického skla a organické polymerní fáze (měkčeného PVB). Dnes je již problematika separace tohoto systému prostudována a v praxi se jí využívá ve velkém množství [3].

Recyklací je možno získat čisté sklo, které bývá použito do skláren jako sklářský kmen, nýbrž polymer je právě sklem či jinými cizorodými látkami znečištěn v takovém rozsahu, že je pro další použití naprosto nevyhovující a končí většinou na skládkách, ale pokud bychom chtěli polymer použít pro výrobu fólie určené k další laminaci pro automobilní nebo architektonické použití, musel by být jen minimálně znečištěn sklem, ale i ostatními přísadami, které by mohli ohrozit požadované vlastnosti. Adheze, optické vlastnosti, mechanické vlastnosti, jako je její pevnost v tahu a protažení, by také mohly být ohroženy degradací rekuperátu po chemické a fyzikální stránce, a tomu se musí vyhnout, protože tyto skla jsou zodpovědné za elasticitu a bezpečné zpomalení pasažéra při nárazu hlavou do skla [3].

Firmy, které se zabývají recyklací VBS jsou např. Magna, Shark Solutions, Nippon Sheet Glass, Slovakia Consulting, Sklopan Liberec, Paté a další [3].

2.2 Možnosti recyklace automobilových skel

K recyklaci skla z VBS lze použít dvou metod separace skla od PVB:

- suchý způsob separace skla
- mokrá způsob separace skla

Suchý způsob recyklace byl vyvinut firmou ZIPPE Industrielanlage. Principem suchého způsobu je mechanické stírání skla z fólie. Tuto metodu aplikuje např. firma Sklopan Teplice, kde touto technologií recykluje ploché, drátové i vrstvené bezpečnostní sklo. Touto separací je bohužel produktem jen čisté sklo, PVB fólie je natolik znečištěna, že se nedá použít jako druhotná surovina a musí se skládkovat [3].

Mokrý způsob je pro separaci skla z PVB fólie mnohem přijatelnější. Provádí se ve vodě, která je schopna zaručit výrazně efektivnější odplavení skelných střeptů a především se zvyšující se teplotou má rušivý účinek na vodíkovou vazbu, která je právě zodpovědná za sílu adhezivního spoje mezi zbytkovými – OH skupinami na řetězci polymeru a polárním sklem [3].

Musíme však brát do úvahy ten fakt, že vyšší obsah vody může zapříčiňovat relativně velkou změnu mechanických, fyzikálních a chemických vlastností PVB fólie, protože voda působí mezi molekulami jako změkčovadlo, což má za následek dočasné zblednutí fólie a snížení její pevnosti v tahu [3].

Tento způsob separace se v dnešní době jeví jako jediný použitelný pro dokonalé získání tak čistých složek, jak anorganické, tak i organické polymerní fáze laminátu. Pro stanovení správné diagnózy chemismu je zapotřebí důkladně prostudovat separaci a stanovit přesný technologický postup, který zajistí obě složky laminátu ve velmi čisté podobě [3].

Nejzávažnější problémy při recyklaci fólie z automobilních skel [3]:

- zbytkové sklo v množství více jak 0,1 % v matrici PVB, které již nelze dále separovat, čímž se tento recyklát PVB stává nevhodným pro opětovnou extruzi fólií PVB, protože tyto částice skla zvyšují zákal u vyrobených skel,
- zbytky tmelů z těsnění skel,
- barevný sluneční pás čelních skel, který pak následně ve směsi fólií znehodnotí jejich požadované optické vlastnosti,
- nedostatečná identifikace chemicko-fyzikálních vlastností a použité změkčovadlo. (míchání více typů není dovoleno, mění se vlastnosti PVB).

Produkce PVB fólie a tím i odpadu z VBS má v celosvětovém měřítku stoupající tendenci. Z tohoto důvodu je důležité zaměřit se na možnost rekuperace tak, aby získaný

PVB materiál byl z většiny zbaven skla a jiných nečistot. A tento odpad by bylo možné použít pro opětovnou výrobu fólie pro bezpečnostní vrstvená skla [3].

2.3 Degradace PVB

Polymerní materiály se vyznačují značnou odolností vůči korozi, proto našly uplatnění jako ochranné prostředky jiných materiálů. Degradaci je nežádoucí změnou jejich chemického složení, a proto i vlastností, způsobenou vnějšími podmínkami a vedoucí ke znehodnocení výrobku. Degradace mohou způsobit různé vlivy, např. povětrnostní, vlivy mikroorganismů, zvýšené teploty a chemických činidel [4].

Polymery nejsou při svém využití vystaveny vlivu jediného degradačního faktoru, ale vždy kombinaci různých negativních vlivů. Některé z těchto faktorů mohou polymer degradovat jak chemicky, tak fyzikálně či v kombinaci [4].

K nežádoucím změnám polymerních materiálů nedochází jen při aplikaci výrobků, ale může k ní docházet i v závěrečných fázích výroby, při zpracování polymeru anebo při recyklaci, kdy nejsou navrženy optimální podmínky [4].

2.4 Chování měkčeného PVB při degradaci

PVB je citlivý na smykovou, oxidační, světelnou a tepelnou degradaci. Při přepracování za nízkých teplot (do 100 °C) je PVB namáhán na smyk, při kterém převažuje mechanické trhání řetězců. Tyto řetězce jsou velmi reaktivní a za přítomnosti vzdušného kyslíku okamžitě reagují za vzniku peroxidových radikálů a hyperperoxidů. Ty následně přechází na stabilní molekuly, zakončené skupinami – OH, – COOH, = CO a – CHO. Materiál vlivem rapidního snížení molekulové hmotnosti rychle ztrácí pevnost v tahu a viskozitu [2].

Při přepracování za vyšších teplot (nad 160 °C) materiál měkne, jeho namáhání na stříh a smyk se výrazně snižuje. To má za následek snížení účinnosti plastikace materiálu při zpracování. S rostoucí teplotou, v přítomnosti kyslíku, se začíná projevovat degradace termická a termooxidační. Intenzita této degradace je přímo úměrná vlivu mechanické energie, tepla a koncentraci kyslíku [2].

PVB materiál je rovněž citlivý na společné působení UV záření a kyslíku, kdy kombinací těchto degradačních faktorů dochází k fotodegradaci, polymer se radikálově štěpí

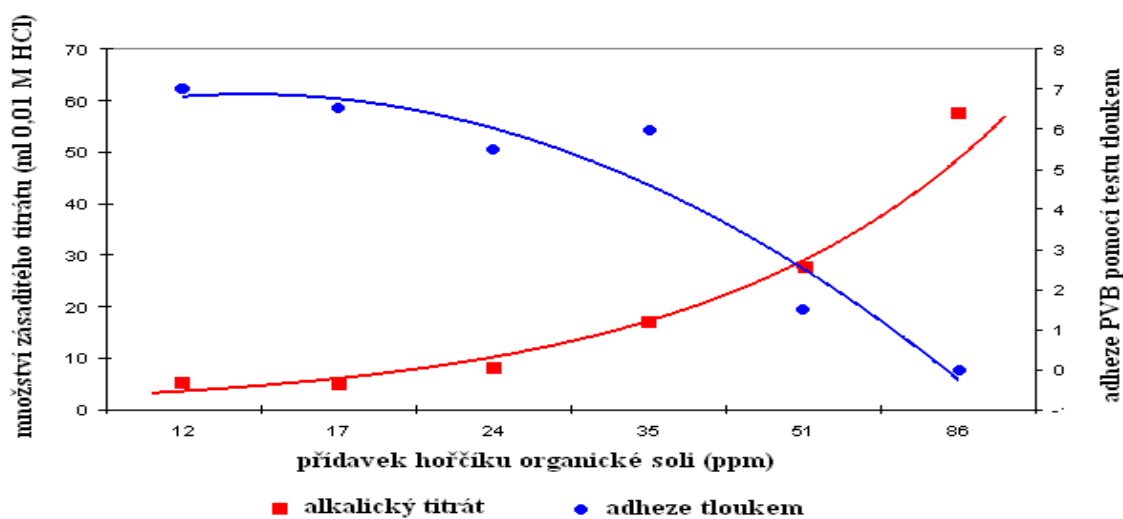
na nestabilní peroxidové radikály a hyperperoxydy a vlivem kyslíku přecházejí stejně jako u přepracování za nízkých teplot na hydroxylové, karboxylové, karbonylové či ketonické zakončené řetězce a tím pádem je snížena molekulová hmotnost materiálu [2].

Při hydrolyze PVB se typický 1,3 - dioxanový kruh na jeho řetězci rozkládá a eliminací vznikají nízkomolekulární látky jako butyraldehyd, butenal, kyselina octová a další degradační produkty. Na původním řetězci pak zůstane pouze hydroxylová dvojná vazba, popřípadě hydroxylová skupina [2].

Při recyklaci musí být navrženy takové podmínky, aby došlo k řádnému oddělení různorodých materiálů a aby co nejméně docházelo k těmto degradačním změnám. Například u delaminace PVB je důležité rozrušit adhezní vazbu tak, aby nedošlo k příliš velkým změnám PVB materiálu. Důležitá je tedy teplota, čas a obsah činidla.

2.5 Vliv organických rozpouštědel na zánik vodíkové vazby

Je známo, že vodíková vazba je závislá na teplotě, prostředí, příbuzné polaritě a pH systému. Kyselé pH výrazně aktivuje vodíkové můstky a na druhou stranu, zásadité prostředí tento můstek inhibují. Na následujícím obrázku je znázorněna závislost přídávku alkalicky reagujícího kovu na následném poklesu kyselosti spolu s adhezí PVB fólie typu Butacite S ke sklu [13].



Obr. 9: Závislost přídávku alkalického prostředí na poklesu kyselosti a adheze PVB ke sklu [13]

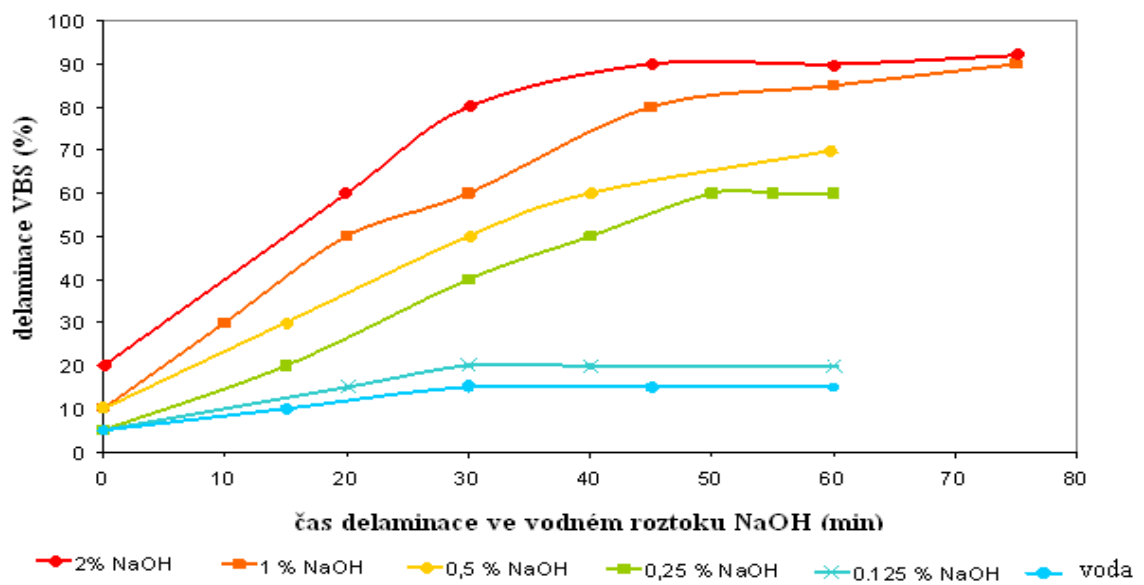
2.6 Vliv vody obsažené v PVB na rozpad vodíkové vazby

Plavené sklo je vyrobeno litím skloviny na hladinu taveniny cínu. Vlivem toho má sklo rovnoměrnou tloušťku a maximálně hladký povrch, který je nepostradatelný pro dokonalý styk skla a PVB folie. A však tímto způsobem zbyde mikroskopická vrstva cínu na spodní straně skla, proto je pojmenována jako cínová strana. Při vyšším obsahu vody v polymeru tato strana díky obsahu cínu poskytuje naprosto odlišnou reakci adheze PVB ke sklu. V citované studii byla testována adheze mezi PVB a vzdušnou a cínovou stranou skla v závislosti na obsahu vody. Ze studie vyplývá: U cínové strany s obsahem skla strmě klesá adheze PVB ke sklu a u vzdušné strany nejprve adheze mírně klesne a poté mírně stoupá, to je zapříčiněno snížením citlivosti adheze PVB na obsah vody. Toto chování je i závislé na obsahu alkalicky reagujících iontů [13].

Obsah vody 3,5 % (100%-ní relativní vlhkostí vzduchu) znamená výrazné snížení adheze, ale stále má vysokou lepivost ke sklu na vzdušné straně. Pouze fólie, které by byly ponořené do vody by obsahovaly 7 – 9 % vody. Toto množství vlhkosti způsobí nulovou adhezi ke sklu, které je způsobeno inhibicí hydroxylových skupin. Tyto hodnoty ale nejsou konkrétní u všech výrobců, přesné chování záleží na nastavení adhezivních systému od výrobce [13].

2.7 Vliv teploty, času a prostředí k rozpadu vodíkové vazby

Adheze PVB závisí na teplotě, pH a možné inhibici hydroxylových skupin alkalickými reagujícími kovy a polárními rozpouštědly. Rychlost rozpadu vodíkových vazeb je při vyšší teplotě o mnoho rychlejší, než za laboratorní teploty, nicméně příliš vysoká teplota, může zapříčinit úplný rozpad polymerního systému. Použitá voda působí jako změkčovač a redukuje mezimolekulové Van der Waalsovi adhezivní síly. Doba pro rozklad vodíkových vazeb, při správné koncentraci činidla se zdá dostačující 1 hodina, viz obrázek (Obr. 10), kde je vidět, že po uplynutí 60 minut se již nedějí žádné velké změny. Když použijeme na delaminaci vodný roztok NaOH stačí koncentrace 0,5 – 1 % na narušení vazby PVB – sklo. Se stoupající alkalitou roste i rychlost a snadnost samoodpadávání skla. A však, zvyšující se síla delaminace má za následek vyšší saponifikaci polymerního systému [13].



Obr. 10: Rychlost delaminace VBS při určité koncentraci NaOH [13]

3 ANALYTICKÉ METODY

3.1 Odběr vzorků

Před každou analýzu musí předcházet správný odběr vzorků podle příslušných zásad a dále jeho zpracování až na vzorek laboratorní. Před odběrem vzorku je nutné sestavit si vzorkovací plán, který by měl obsahovat:

- Co budeme stanovovat a v jakém materiálu,
- jakou předpokládanou metodu budeme používat.

Správný způsob odběru vzorků je prvním předpokladem úspěchu analýzy. Odebraný vzorek musí mít průměrné vlastnosti, složení i další charakteristické znaky zkoušeného materiálu. Odběr a úprava materiálu probíhají následovně [23]:

- Odebere se 1 - 2 % z celkového množství materiálu,
- analyzovat vzorek co nejdříve po odběru nebo alespoň vhodné uskladnění,
- vhodné transportní nádoby,
- poznamenat si podmínky odběru a okolní parametry (teplota, hmotnost atd.),
- již na stanovišti získat maximum informací o vzorku.

Pro daný rozbor musíme vycházet ze znalosti vlastností analyzované látky, v čem se rozpouští, za jakých podmínek, při jaké teplotě se taví popř. teplota rozkladu, obsah vlhkosti apod. [23].

3.2 Obsah vlhkosti

Vlhkost se může shromažďovat na povrchu jakéhokoliv plastu, ale také mohou vlhkost absorbovat v podobě páry z ovzduší, takovým polymerům se říká tzv. navlhavé plasty [24].

Vlhkost může mít na materiál nežádoucí důsledky, může ovlivnit zhoršení fyzikálních vlastností, zvýšení tekutosti taveniny, zhoršení dielektrických ztrát, zhoršení tepelných vlast, zhoršení pevnosti sváru apod. [24].

Vlhkost dělíme na povrchovou, zde je voda vázána přilnavostí k povrchu materiálu. Velmi malé množství povrchové vlhkosti nemusí mít negativní vliv na zpracování polymeru. Jak velké množství obsahu vlhkosti bude příčinou vadného dílu, závisí na samotné technologii zpracování a vlastních technologických podmínkách, zejména na teplotě taveniny. Při zpracování platí, že čím nižší je obsah vlhkosti v polymeru, tím vyšší může být zpracovatelská teplota taveniny. Další vlhkostí je kapilární vlhkost, zde je voda vázaná kapilárními silami v celém objemu. V tomto případě je odpařování složitější, nýbrž voda v kapilárách je pod vyšším tlakem a sušení musí probíhat při vyšších teplotách než je bod varu [24].

Příčiny navlhavosti polymerů:

- chemické složení plastu
- aditiva plastů
- vlhkost na povrchu nástroje
- polymerace v nosné fázi (suspenní, emulzní polymerace)
- způsob výroby granulátu (styk granulátu s vodou při granulaci)
- netěsnost obalů
- nevhodné skladování plastu

Pro stanovení obsahu vlhkosti se používají nejčastěji chemické nebo termogravimetrické metody [24].

Chemické metody

- Karl Fischerova analytická metoda (titrační metoda)
- metoda extrakce vody xylénem
- manometrická metoda pomocí hydridu vápenatého
- metoda využívající karbidu vápníku

- metoda pomocí kyseliny sírové

Termogravimetrické metody

- halogenový analyzátor

Ztráta vlhkosti sušením

- sušení v horkovzdušných sušárnách

Planimetrická metoda

- test TVI (Tomasetti's Volatile Indicator)

3.2.1 Ztráta vlhkosti sušením

Sušení je v přírodě běžný fyzikální proces, kdy ze sušeného materiálu se odstraňuje nežádoucí voda a to odpařením do okolního ovzduší. Vliv doby sušení je velmi důležitý čas, neboť materiál nelze vysušit okamžitě. Z technického hlediska je sušení definováno jako současný přenos hmoty a tepla, kde sušící proces lze rozdělit na dvě základní fáze. V první fázi je řídicí proces odpařování vody z povrchu sušeného materiálu do sušícího vzduchu v druhé fázi dochází ke kontrolované difúzi vlhkosti ze středu sušené látky na povrch. Doby sušení u různých polymerů jsou rozdílné [24].

$$\text{Vzorec úbytku vlhkosti z materiálu: } m_v = (m_{p+v} - m_p) \cdot 100\% \quad (1)$$

kde : m_vhmotnost úbytku vlhkosti v %

m_{p+v}hmotnost materiálu před vysušením v g

m_p hmotnost materiálu po vysušení v g

3.3 Filtrace

Filtrace je způsob, řadící se do separačních metod a dochází při ní k oddělování složek směsi o dvou fázích pomocí částečně propustného materiálu, kterým prochází pouze jedna z obou fází. Nejčastěji je oddělována kapalina od tuhých látek, které jsou v ní rozptýleny, ale je možno oddělovat i plynou fází od pevné fáze. Úkolem filtrace je získání buď

tuhé látky, nebo kapaliny, která je zbavena mechanických nečistot (případně můžeme po rozdělení využít obě složky). Filtrace bývá často pomocnou operací např. při rozpouštění, krystalizaci, promývání tuhých látek nebo při jejich izolaci ze směsí. Filtrace může být poháněna gravitační silou nebo se dá její průběh ovlivnit tlakem [25].

Podle druhu filtrace a fyzikálních a chemických vlastností oddělovaných látek se musí volit vhodný filtrační materiál. Jako filtrační materiály se používají pórovité látky, které jsou chemicky dostatečně odolné a nereagují s filtrovanými látkami [25].

Filtrační látky lze rozdělit na:

- Filtrační papír
- Skleněné popř. porcelánové frity
- Chomáček vaty

Filtrační papír je k dostání v různém provedení. Filtrační papír pro vázkovou analýzu se rozlišuje podle velikosti pórů, která je značena barevným přetiskem (červený, žlutý, modrý) nebo barvou pásky, která uzavírá krabičku s filtry (bílá, černá, modrá). Tyto speciální filtrační papíry jsou charakteristické tím, že po spálení vzniká tak malé množství popela, které analytické stanovení nezatíží chybou. Největší pevnost a odolnost mají filtrační papíry tvrzené při výrobě působením kyseliny chlorovodíkové nebo fluorovodíkové [25].

Frity jsou tenké skleněné nebo porcelánové trubičky spečené do kruhové desky. Obvykle bývají zataveny do skleněných filtračních kelímků nebo nálevek, ale dostupné jsou i samostatné kruhové desky, jež se nazývají nuče. Toto chemické sklo slouží k filtraci. Frity se dělí podle velikosti jejich pórů. Velikosti pórů se označují písmenem „S“ a číslem od 1 do 5:

- S1 – největší póry
- S2 – filtrace větších krystalů
- S3 – filtrace menších krystalů
- S4 – filtrace sraženin (i velmi jemných)
- S5 – filtrace bakterií



Obr. 11: Filtrační kelímek (frita) od firmy Simax [26]

Filtrace na fritách probíhá za sníženého tlaku (např. z frity S4 za normálního tlaku voda pouze lehce prosakuje). Porcelánové frity se liší pouze materiálem a mají tu výhodu od skleněných, že se dají žíhat [25].

Pro rychlé filtrování se hodí i chomáček vaty umístěný ve filtrační nálevce. Filtrace tkaninou se nazývá procezování [25].

Rychlost filtrace je úměrná rozdílu tlaků na jedné a druhé straně filtru. Lze je tedy zvýšit buď použitím vyššího tlaku na filtrační straně, nebo snížením tlaku na odtoku filtrátu. Filtrace s odsáváním má většinou přednost, používají se přitom různé druhy skleněných frit, porcelánové a skleněné odsávací baňky a nálevky. Nejčastěji užívaným odsávacím zařízením je Büchnerova nálevka, ta slouží k filtraci tehdy, kdy účelem filtrace je získat nerozpustný produkt. Obvykle bývá porcelánová, ale existují i plastové. Její dno je ploché s mnoha malými otvory. Na dno pokládáme kruhový filtrační papír, na kterém se při filtraci zachytí pevná látka, zatímco roztok proteče do odsávací baňky pod nálevkou [25].

3.4 Spalování v muflové peci

Muflové pece (MP) jsou určeny pro tepelné zpracování materiálů při výzkumu a vývoji, v laboratořích, v poloprovozech i ve výrobě v nejrůznějších oborech při teplotách do 1200 °C. Pec není určena pro procesy, při kterých se používají hořlavé nebo výbušné látky, případně látky, z nichž se mohou uvolňovat. Výjimku tvoří pouze laboratorní postupy, kdy se spalují vzorky látek za účelem stanovení obsahu popela [27].

Pokud chceme zjistit obsah organické látky (skla) v polymerním materiálu je možno použít muflovou pec, kde se dá nastavit výše teploty, při které polymer rychle shoří a zbudou pouze popeloviny z polymeru a sklo, které má daleko vyšší teplotu tání. Tímto způsobem lze zjistit procentuelní obsah skla v polymerním materiálu.

Muflová pec je konstruována jako zařízení přenosné. Nesmí být vystavena působení vysoké vlhkosti a korozivním nebo znečišťujícím látkám. Tepelná izolace komory pece je provedena z keramických vláken. Výhoda keramických vláken je v podstatném snížení hmotnosti, také nižší schopnosti akumulovat teplo a v úspoře elektrické energie a s tím souvisejícími nižšími provozními náklady. Pro regulaci je použit precizní termoelektrický snímač teploty s rychlou odezvou, jehož signál je zpracováván v elektronickém digitálním dvoupolohovém regulátoru pracujícím s přenosem PID. Základní typ regulátoru umožňuje regulaci na konstantní hodnotu s definovaným nárůstem regulované veličiny. Nastavuje se na něm požadovaná teplota v mufli pece. Pro přesnější a rychlejší regulaci můžeme pec vybavit i regulací kaskádní. Existují i muflové pece vybaveny datovou sběrnicí. Všechny používané regulátory představují vysoce kvalitní a spolehlivé přístroje regulační techniky v oblasti regulace teploty [27].

3.5 Ultrafialová a viditelná spektrometrie

Podstatou ultrafialové a viditelné spektrometrie je absorpce ultrafialového a viditelného záření zředěnými roztoky molekul oblasti energie elektromagnetického spektra zahrnuje 1,5 až 6,2 eV, která se týká rozsahu vlnových délek 800 – 200 nm. Při absorpci dochází k excitaci molekul valenčních elektronů a vyzáření energie ve formě světla. Podstatou spektrometrů je tedy měření zářivého toku elektronových spekter [28].

Pro spektrofotometrii se nejčastěji využívají dva základní vztahy transmitance (T) a absorbance (A). Při měření propustnosti pro světlo (transmitance) porovnává tok záření vstupujícího (Φ_0) s tokem záření prošlým vzorkem (Φ), které je ochuzeno o odražené, absorbované a rozptýlené záření. Podíl zářivých toků nazýváme propustnost neboli transmitance a bývá uváděna v procentech: $T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$ $T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100\%$ (2)

kde: Φ_0 dopadající zářivý tok
 Φ prošlý zářivý tok

Pokud je absorpce záření nulová, pak je transmitance stoprocentní. Mezi transmitancí a absorbancí je určitá souvislost tedy: Absorbance je záporný dekadický logaritmus transmitance, což vyplývá z rovnice (3) [29].

$$A = -\log T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (3)$$

Závislost transmitance či absorbance na vlnové délce (resp. vlnočtu či frekvenci) nazýváme absorpční spektrum. V kvantitativní analýze a u většiny absorpčních metod se absorbance stanovuje pomocí Lambertova-Beerova zákona [29].

$$A = \varepsilon_{\lambda} c l \quad (4)$$

Kde: ε_{λ} molární absorpční koeficient ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 c látková koncentrace absorbující látky
 l tloušťka absorbující vrstvy

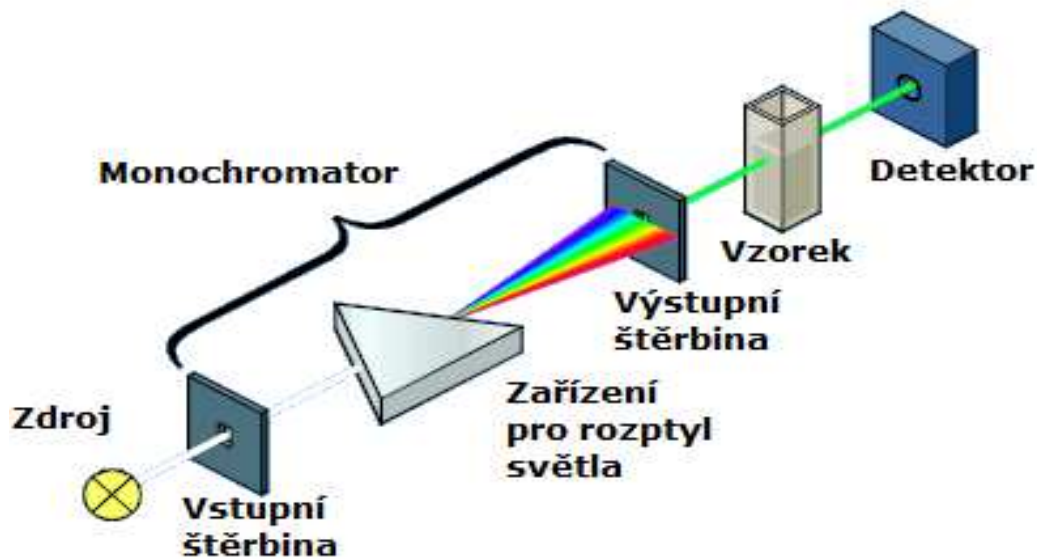
Tato závislost platí pro monochromatické záření při nízkých koncentracích (řádově menších než 10^{-2} mol/l). Při vyšších koncentracích neplatí vůbec [29].

Absorpční spektrofotometr je zpravidla tvořen čtyřmi základními částmi: zdrojem záření, monochromátorem, absorpčním prostředím a detekčním systémem (Obr. 12).

Zdrojem spojitého elektromagnetického záření pro viditelnou oblast bývá běžně wolframová nebo halogenová žárovka. Monochromátor je tvořen vstupní a výstupní štěrbinou a rozkladným prvkem. Pro viditelnou oblast spektra je rozkladným prvkem hranol ze skla, jehož natáčením se zobrazují postupně jednotlivé monochromatické obrazy vstupní štěrbinou na štěrbinu výstupní. Absorpčním prostředím je květa s měřeným, příp. srovnávacím roztokem či měřená látka v tuhém stavu ve vhodné mechanické úpravě. De-

tekční systém je složen z detektoru záření a elektromagnetického záření na zpracování jeho odezvy. Detektor převádí zářivý tok na elektrický signál, ten se dále zpracovává v zesilovači a jeho výstup vede přímo na měřidlo či displej přístroje. Pro detekci záření ve viditelné oblasti se používají fotonky, fotonásobiče, selenové fotočlánky a fotoodpory [29].

Přístroj funguje zjednodušeně tak, že svazek polychromatického záření vycházející ze zdroje dopadá na vstupní štěrbinu monochromátoru. Po rozkladu na hranolu vychází z výstupní štěrbinu svazek přibližně monochromatického záření, které je charakterizováno intervalem vlnových délek, které projdou výstupní štěrbinou. Po průchodu absorpčním prostředím dopadá monochromatické záření na fotoelektrický detektor a vzniklý proud je veden na analogový nebo digitální výstup [29].



Obr. 12: Složení spektrometru [12]

3.6 Stanovení indexu žlutosti

Index žlutosti je důležitý z hlediska kontroly degradace materiálu, jako je spálení, znečištění a obecné znehodnocení výrobku světlem, vystavením chemikáliím a zpracováním. Stanovuje se pomocí spektrometru podle barevného modelu CIE [30].

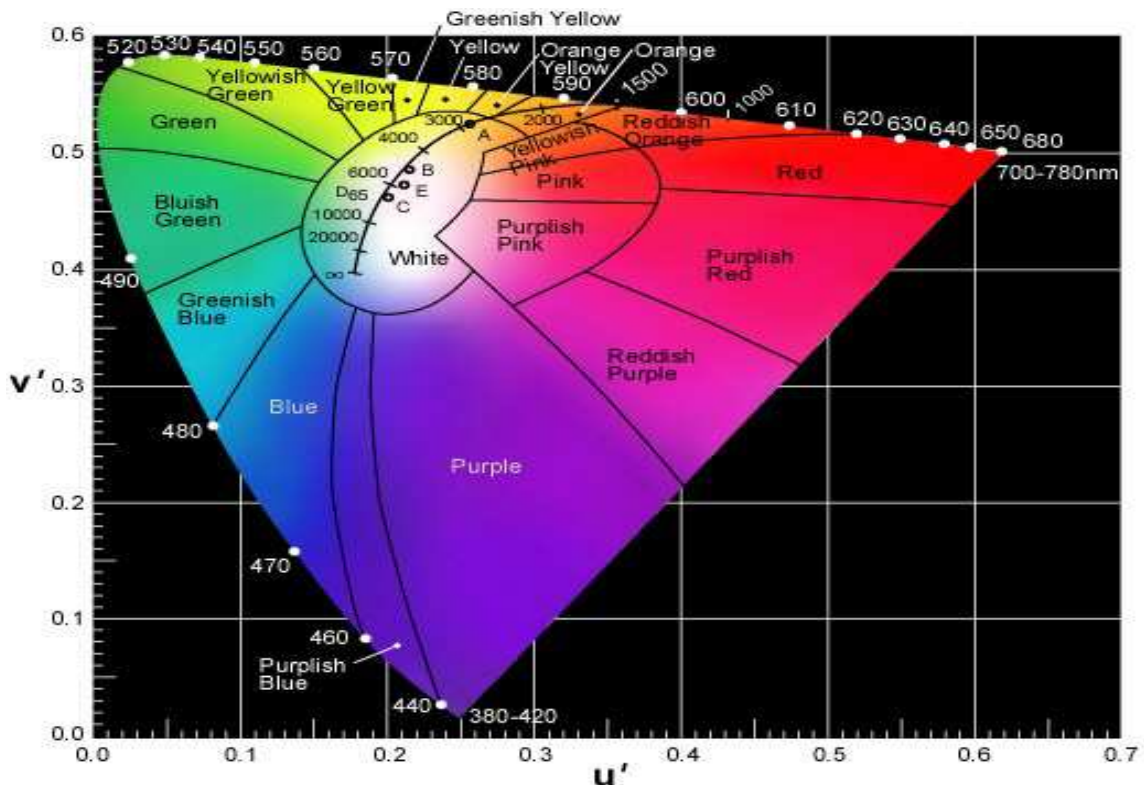
$$\text{Výpočet indexu žlutosti (YI): } \frac{100(C_x X - C_z Z)}{Y} \quad (5)$$

kde X , Y a Z jsou CIE trichromatické hodnoty a koeficienty závisící na osvětlování a úhlu pozorovatele.

3.6.1 Barevný model CIE

Tento model je definován organizací Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), která byla založena v roce 1931. Barevné prostory definované CIE jsou nezávislé na zařízení, protože označení jednotlivých barevných odstínů nezávisí na subjektivních vlastnostech pozorovatele, proto byly vytvořeny standardní podmínky pozorování barev, tzv. standardní pozorovatel [13].

Základem barevných modelů CIE jsou chromatické diagramy. V roce 1931 vznikl první chromatický diagram, který definoval CIE model. Pro tento model se používá označení CIE 1931 (x , y) nebo také CIE Yxy , hodnota Y popisuje jas, ale zbylé dvě hodnoty jsou spíš matematický popis, než aby označovaly konkrétní vlastnosti barvy. V roce 1976 byl předešlý diagram nahrazen diagramem CIE 1976 UCS (u^v) (dd) (Obr. 13), který svou definicí odstraňuje nerovnoměrnosti diagramu Yxy a lépe odpovídá modelu CIE/LAB [13].



Obr. 13: Barevný model CIE z roku 1976 [13]

3.7 Tahové zkoušky

Tahová zkouška je jednou ze základních statických zkoušek hodnotících pevnost materiálu. Při zkoušce tahem je materiál namáhán silou tak, že dojde k jeho porušení. Vznikají tím smyková napětí. Na zkušební těleso působí ve směru jeho podélné osy stále se zvětšující síla až do okamžiku, při kterém dojde po určité deformaci k jeho přetržení, tj. destrukci nebo kdy měřené parametry (zatížení, prodloužení) dosáhnou zvolených hodnot. Je nutné si předem uvědomit pochody při namáhání tahem. Jestliže budeme působit na průřez tělesa S silou F , bude osově napětí působící v průřezu zkušebního tělesa při tahové zkoušce

$\sigma = \frac{F}{S}$. Jelikož průřez tělesa se nám při zkoušce bude měnit až do okamžiku, kdy se dosáhne rovnováhy mezi deformací a napětím, je zjišťování skutečného napětí obtížné. V praxi se obvykle pracuje s tak zvaným smluvním napětím, což je síla vztažená na počáteční průřez zkušebního tělesa [31]:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \text{ [MPa]} \quad (6)$$

Tento způsob vyjadřování je vžitý pro kovy a byl také převzat pro plasty. Tam, kde dochází k malým deformacím, jako jsou reaktoplasty, polystyren apod., tento stav ještě vyhovuje. U elastomerů, kde nastává prodloužení o několik desítek procent, je však již potom podstatné zmenšení průřezu tělesa a tím i velký rozdíl mezi napětím na začátku a na konci zkoušky [31,32].

S prodlužováním tělesa se mění jeho původní délka l_0 na l a vyjadřujeme ji jako poměrné prodloužení [32]:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \text{ [-]} \quad (7)$$

Mezní hodnota deformace, tzv. protažení při přetržení (tažnost), je definována:

$$\varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (8)$$

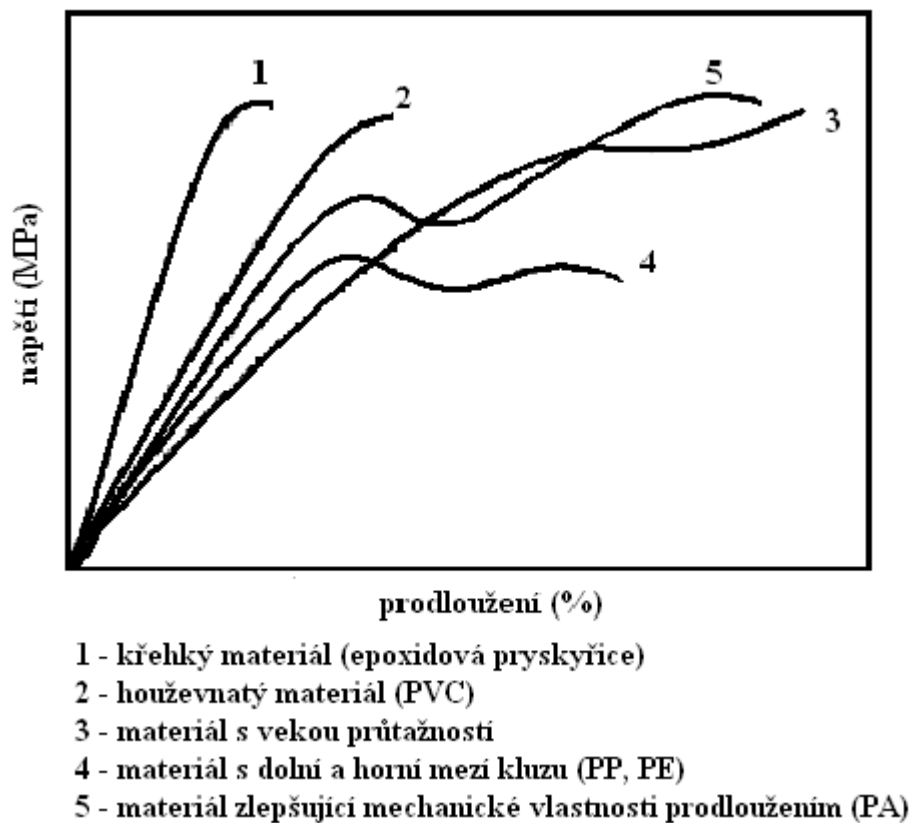
kde l_t délka tělesa při přetržení

V oblasti malých deformací je poměr mezi napětím a deformací u ideálně elastického materiálu vyjádřen pomocí Hookova zákona [31]:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \text{ [MPa]} \quad (9)$$

kde E je Youngův modul. Ten je mírou tuhosti pružných materiálů, tvarové stálosti a odolnosti vůči napětí [32].

Z výsledků průběhu tahové zkoušky se sestaví grafická závislost – tahový diagram (Obr. 14), který stanovuje průběh chování zkušebního tělesa při zatížení až do doby porušení.



Obr. 14: Průběhy tahových diagramů různých polymerních materiálů

4 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo zhodnocení metod stanovení obsahu skla v PVB recyklátu a posouzení vlivu recyklace na vlastnosti PVB. Vstupní vrstvené bezpečnostní sklo bylo podrobena mokrému způsobu recyklace, kde byla odseparována PVB fólie od střepů skla.

V PVB byl sledován zbylý obsah skla, a to způsoby: spalování v muflové peci a filtrací. Tyto metody byly rovněž porovnány mezi sebou tak aby byla zhodnocena jejich vhodnost pro stanovení nečistot při recyklaci PVB. Dalšími metodami pro zjištění vlastností ovlivněnými buďto obsahem skla nebo degradací při recyklaci byly sledování propustnosti pro světlo, index žlutosti, tyto optické vlastnosti jsou totiž důležité vzhledem k použití ve VBS. Mezi neméně důležité vlastnosti patří i mechanické, které byly analyzovány pomocí tahových zkoušek.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ MATERIÁLY, CHEMIKÁLIE A PŘÍSTROJE

5.1 Chemikálie

Hydroxid sodný, čistý, LACHN-NER, s. r. o.

Etanol, 96% denaturovaný

5.2 Materiál

Automobilové vrstvené bezpečnostní sklo od firmy HS Laminated, které bylo osazeno na voze WV Passat

Polyvinylbutyralová fólie typu Butacite G (72% PVB + 28% změkčovadla s označením 3GO, což je triethylene glycol di(2 - ethylhexoate) od firmy Retrim

Polyvinylbutyralová fólie Mowital typu 65G0190 a 65G0188

5.3 Přístroje a vybavení

Sklokeramický vaříč schott

Sušárna vacucell 55 comfort

Analytické váhy, ALJ 220 – 4NM, Kern

Muflová pec L3 Nabertherm

Dvouválec Collin W 100T

Tloušťkoměr

Laboratorní ruční lis

Laboratorní hydraulický lis

Spektrofotometr Ultra Scan Pro od firmy Hunter Lab, software easymatch QC

Elektronická trouba MORA 524

Analytické váhy A+D HR 120 EC

Vysekávací hydraulický stroj

Trhací stroj – Tensometr T 2000

Běžné laboratorní sklo a vybavení

6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

6.1 Delaminace VBS

Automobilové vrstvené bezpečnostní sklo od firmy HS Laminated (Obr. 15), bylo poskytnuto panem Radkem Dolečkem z autoservisu Karmel, kde bylo rozřezáno na menší části. Tyto části VBS byly recyklovány v různých roztocích NaOH (0,5 % roztok NaOH, 1 % roztok NaOH, 2 % roztok NaOH).

Sled operací byl následující: Nejprve byly menší části VBS rozklepány pomocí pryžového kladiva na střepy o rozměrech cca 8 x 8 mm. Do vyhřáté vody na 70 °C bylo vsypáno dané množství NaOH, aby vznikl roztok o dané koncentraci. Po vsypání NaOH mírně narostla teplota, po ustálení teploty byl vložen daný vzorek do roztoku na určenou dobu. Po uplynutí této doby byl vzorek vyjmut. Byl částečně delaminován a dalším mechanickým odloupením byly odstraněny zbylé střepy. V tabulce (Tab. 1) jsou uvedeny podmínky delaminace.

Tab. 1: Podmínky recyklace

Roztok NaOH [%]	Navážka NaOH [g]	Voda [l]	Doba recyklace [min]	Teplota vody [°C]
0,5	45	9	60	70-80
1	90	9	60	70-80
2	180	9	60	70-80



Obr. 15: VBS sklo před vložením do vodného roztoku NaOH

6.2 Vysušení recyklovaných fólií z PVB

Při recyklaci VBS bylo použito mokrého způsobu recyklace, a to znamená, že PVB fólie, mohla nasáknout vlhkost, která musela být odstraněna před další analýzou. Vlhkost byla odstraněna pomocí sušárny vacucell 55 comfort po dobu 24 hodin za přítomnosti vzduchu při laboratorní teplotě a tlaku 0,1 bar.

6.3 Příprava roztoku z PVB

Pro filtraci byly připraveny roztoky z různě recyklovaných PVB, s čistého PVB (Butacite G) a pro porovnání s čistého PVB s naváženým 1 % delaminovaného skla. Navážky PVB byly přibližně 1 g a pro rozpuštění byl použit Etanol v množství 10 ml. Pro všechny PVB typy se dělaly tři roztoky. Během týdne se PVB rozpustil na požadovaný roztok, který se dále analyzoval. V tabulce (Tab. 2) jsou uvedeny konkrétní navážky PVB a skla.

Tab. 2: Navážky PVB a skla pro filtraci

Typ PVB delaminován v roztoku NaOH [%]	Navážky [g]					
	1.		2.		3.	
0,5	1,0536		1,0677		1,0287	
1	0,9427		0,9844		1,026	
2	1,0552		1,0092		0,9474	
Čistý PVB	Navážky [g]					
Butacite G + sklo	PVB	Sklo	PVB	Sklo	PVB	Sklo
	0,9906	0,014	0,9893	0,0109	0,9916	0,0119
	1,0046		1,0004		1,0035	

6.4 Příprava vzorků na spalování v muflové peci

Z recyklovaných, s čistých a pro srovnání s čistým PVB s 1 % delaminovaného skla bylo naváženo, přibližně o hmotnosti 1 g, po 3 vzorcích. V tabulce (Tab. 3) jsou uvedeny konkrétní hodnoty.

Tab. 3: Navážky PVB a skla pro MP

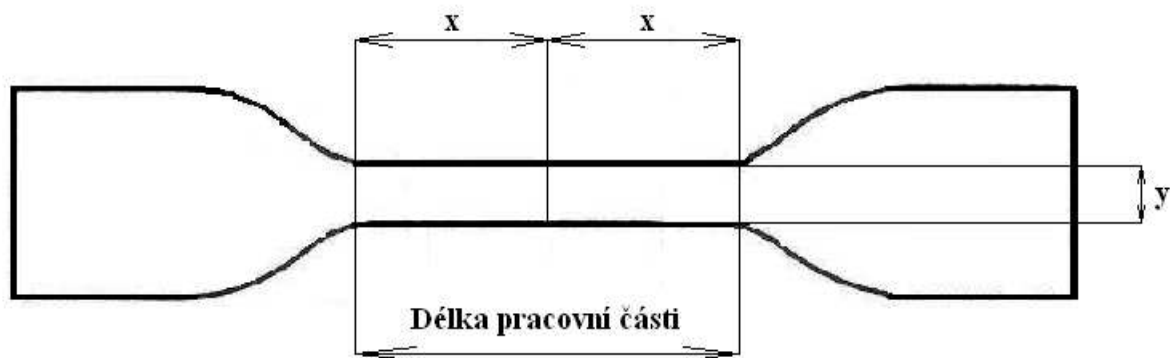
Typ PVB delaminován v roztoku NaOH [%]	Navážky [g]					
	1.		2.		3.	
0,5	0,9927		0,9421		1,0473	
1	1,0976		1,0896		1,1010	
2	0,9342		1,0618		0,9584	
Čisté PVB	Navážky [g]					
Butacite G + sklo	PVB	Sklo	PVB	Sklo	PVB	Sklo
	0,9942	0,0127	0,9932	0,0141	0,9943	0,0102
	1,0069		1,0073		1,0045	

6.5 Příprava PVB na lisované destičky

Před samotným lisováním destiček bylo potřeba připravené delaminované PVB fólie zhomogenizovat na dvouválci Collin W 100T za teploty válců 95 °C, šířce štěrbin 0,3 mm. Navážka PVB byla 20 g. Doba homogenizace byla 10 min a v průběhu této doby se párkrát sloupila vrstvička PVB z válce a opět vložila do štěrbin dvouválce. Takto připravené fólie byly lisovány na ručním lisu při teplotě 130 °C. Doba lisování byla stanovena na 5 minut. Při lisování byl použit kovový rámeček o rozměrech 125 x 125 mm, tloušťce 1 mm, dvě kovové desky a jako separační prostředek PET fólie. Chlazení bylo prováděno na hydraulickém lisu. Navážka PVB fólie pro přípravu vzorků činila 20 g.

6.6 Příprava vzorků pro tahové zkoušky

Pro tahové zkoušky bylo na vysekávacím hydraulickém stroji vyseknuto od každé druhu PVB šest zkušebních vzorků ve tvaru oboustranných lopatek typu 5A (Obr. 16), jejichž vlastnosti jsou dobře reprodukovatelné. Jejich tvar a přesné rozměry (mm) udává norma ČSN EN ISO 527-2.

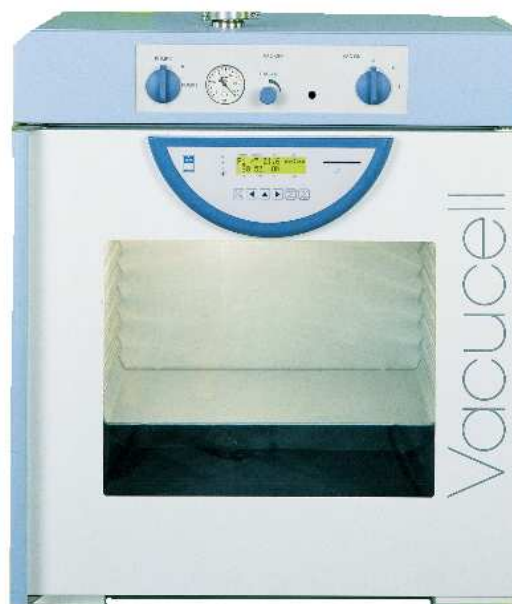


Obr. 16: Zkušební těleso tvaru oboustranných lopatek ($x = 10 \text{ mm}$, $y = 5 \text{ mm}$, tloušťka = 1 mm)

7 METODY STANOVENÍ

7.1 Stanovení vlhkosti v delaminované PVB fólii

Stanovení vlhkosti v delaminované PVB fólii bylo provedeno stejným způsobem a na stejném přístroji, jak bylo popsáno v kapitole 6.2 Vysušení recyklovaných fólií z PVB. Sušení trvalo po dobu 24 hodin za přístupu vzduch při laboratorní teplotě a tlaku 0.1 bar v sušárně vacucell 55 comfort (Obr. 17). Před samostatným sušením byly zváženy vzorky a vloženy do sušárny, po uplynutí dané doby byly opět vzorky zváženy. Tyto hodnoty byly od sebe odečteny a byl zjištěn obsah vody v PVB fóliích.



Obr. 17: Vacucell 55 comfort

7.2 Stanovení propustnosti pro světlo a indexu žlutosti

Měření propustnosti pro světlo a indexu žlutosti PVB fólií se provádělo na spektrofotometru Ultra Scan Pro od firmy Hunter Lab (Obr. 18) se softwarem easymatch QC. Spektrofotometr bylo potřeba před samotným měřením nakalibrovat na černý a bílý standard. Vzorky byly měřeny na průchod světla. Jako pozadí slouží bílý podklad, úhel pozorovatele byl 10°, druh osvětlení byl nastaven D65 (měří stejnou intenzitu paprsku v celé vlnové délce, odpovídá dennímu světlu). Vzorek pro měření propustnosti pro světlo a indexu žlutosti byl připravený vylisováním destičky o rozměrech 125 x 125 mm a tloušťce 1 mm. Po vložení každého vzorku do spektrofotometru a následném změření byly zjištěny hodnoty propustnosti pro světlo a indexu žlutosti.



Obr. 18: Spektrofotometr Ultra Scan Pro od firmy HunterLab

7.3 Stanovení obsahu skla pomocí filtrace

Z připravených roztoků z PVB byl stanoven obsah skla, který mohla obsahovat z recyklovaná PVB fólie. Pomocí laboratorního vybavení byla sestavena filtrační aparatura (Obr. 19), na které se filtrovaly roztoky. Po řádném promytí etanolem, byly vysušeny v sušárně a poté vloženy do exsikátoru. Jakmile frity vychladly, byly zvaženy.



Obr. 19: Filtrační aparatura

7.4 Stanovení obsahu skla pomocí spalování v muflové peci

Pomocí muflové (MP) pece L3 od firmy Nabertherm byl stanoven obsah popelovin v samotném polymeru a obsah skla v PVB fóliích. Spalování probíhalo při teplotách 600 °C, což je dostačující teplota pro rozklad polymeru a při této teplotě zůstane pouze sklo a zbytek popelovin polymeru. Doba spalování byla stanovena na 15 minut a navážky PVB byly kolem 1 g. Bylo použito pro porovnání několik čistých PVB fólií různých typů (Butacite G, Mowital typu 65G0190 a 65G0188), u kterých se stanovil průměrný zbytek popelovin po vyjmutí z MP, který byl poté odečten od zbytků recyklovaných PVB fólií, tak aby se docílilo hodnot zbytku skla po spálení v MP.



Obr. 20: Muflová pec řady L od firmy Nabertherm

7.5 Stanovení mechanických vlastností pomocí tahových zkoušek

Stanovení bylo provedeno na trhacím stroji Tensometr T 2000. Zkušební těleso, tvaru oboustranných lopatek, bylo vloženo do trhacího stroje tak, aby bylo zabezpečeno symetrické upnutí rovnoběžných částí lopatek a aby byl tah rozložen rovnoměrně na příčný průřez tělesa. Poté byl spuštěn chod stroje, stroj zaznamenával změny pracovní délky zkušebního tělesa a síly po celou dobu zkoušky. Výsledky hodnot sledovaných vlastností vyhodnotil příslušný program připojeného počítače.

- modul
- napětí při přetržení
- protažení při přetržení

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 Obsah vlhkosti v různých typech PVB fóliích

Obsah vlhkosti bylo měřeno po dobu 24 hodin od recyklace na recyklovaných PVB fóliích pomocí různých koncentrací NaOH a pro porovnání i na čisté PVB fólii. Výsledky jsou zpracovány v Tab. 4, z měření vyplývá, že při recyklaci PVB nasáknul vlhkostí kolem 2 – 3 %. U čisté PVB fólie značky Butacite G byl úbytek vlhkosti minimální pod 0,15 %.

Tab. 4: Výsledky obsahu vlhkosti v PVB fóliích

PVB delaminován v roztoku NaOH [%]	Hmotnost [g]			Úbytek vlhkosti [%]
	Před	Po	Rozdíl	
0,5	13,3519	12,9133	0,4386	3,2849
1	13,3259	12,9332	0,3927	2,9469
2	12,5764	12,3523	0,2241	1,7819
Butacite G	38,2140	38,1570	0,0570	0,1492

8.2 Porovnání metod obsahu skla

Obsah skla se stanovoval pomocí filtrace a spalováním v muflové peci. U filtrace byl obsah skla stanoven na PVB recyklátu pomocí čisté PVB fólie Butacite G, kde byla zjištěna průměrná hodnota zbytku PVB na fritě, které už v našem případě dále nešlo promýt. Tato hodnota činila 0,0020 g. Dále byl filtrován roztok z čisté PVB fólie + známé procento skla a to tedy proto, aby mohla být metoda porovnána. Po odfiltrování tohoto roztoku byl zjištěn zbytek na fritě, od této hodnoty byla odečtena průměrná hodnota a byla zjištěna přesnost metody. U muflové pece bylo stanovení velice podobné, byl zde pouze zjištěn průměrný obsah popelovin (0,0007g) z více typů čistých PVB fólií, které se poté odečítaly od zbytku po spalování u čisté PVB fólie + 1 % skla. V následujících tabulkách (Tab. 5 a Tab. 6) jsou uvedené přesnosti daných metod.

Tab. 5: Přesnost metody stanovení obsahu skla filtrací

Vzorek	Hmotnost skla [g]	Hmotnost zbytku na fritě [g]	Rozdíl [%]
1	0,0140	0,0154	9,1
2	0,0111	0,0138	19,6
3	0,0119	0,0152	21,7
Průměr			16,8 ± 5,5

Tab. 6: Přesnost metody stanovení obsahu skla spalováním v muflové peci

Vzorek	Hmotnost skla [g]	Hmotnost zbytku po spalování [g]	Rozdíl [%]
1	0,0127	0,0140	9,2
2	0,0141	0,0143	1,4
3	0,0102	0,0098	4,1
Průměr			4,9 ± 3,2

Z tabulek výše uvedených vyplývá, že metoda spalování v muflové peci je jednoznačně přesnější než stanovení obsahu skla pomocí filtrace. Spalováním při 600 °C totiž shoří téměř veškeré množství PVB a zůstane pouze popelovina, která se dá lépe určit. U filtrace je problém, že nelze všechny PVB promýt, protože ulpívá na střepech skla. A to může velice ovlivnit a zkreslit výsledné hodnoty obsahu skla.

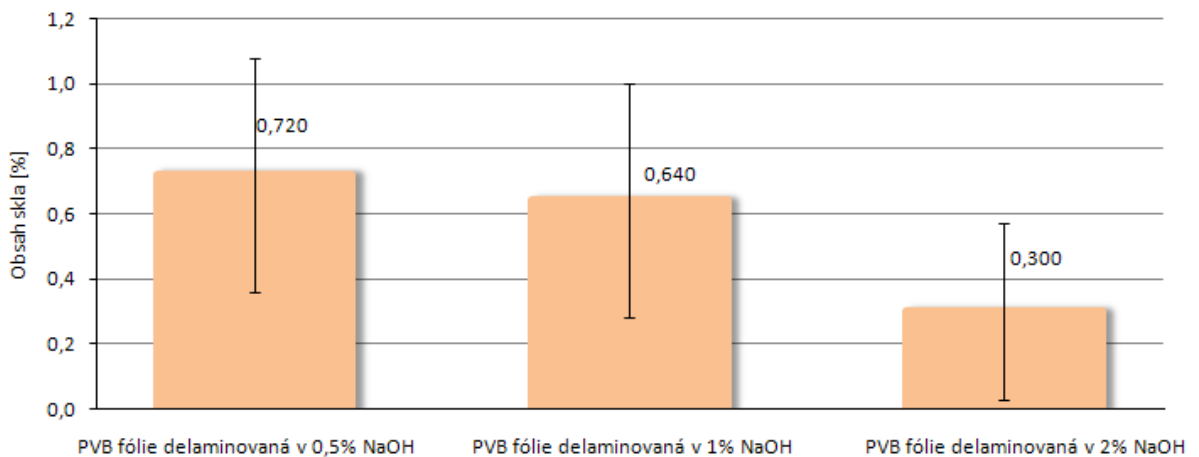
8.3 Stanovení obsahu skla pomocí filtrace

Stanovení obsahu skla pomocí filtrace se provádělo na PVB fólii recyklované při různých podmínkách. Po filtraci byla zjištěna hmotnost zbytku, od kterého se odečetla výše uvedená průměrná hmotnost zbytku PVB na fritě (0,0020 g). Tímto způsobem byl stanoven obsah skla v PVB recyklátu. V následující tabulce (Tab. 7) jsou výsledné hodnoty obsahu skla.

Tab. 7: Hodnoty stanovených obsahů skla v PVB recyklátu

PVB delaminován v roztoku NaOH [%]	Obsah skla [g]	ΔS [g]	Obsah skla [%]	ΔS [%]
0,5	0,0076	$\pm 0,0040$	0,720	$\pm 0,36$
1	0,0063	$\pm 0,0020$	0,640	$\pm 0,17$
2	0,0030	$\pm 0,0030$	0,300	$\pm 0,27$

kde ΔSsměrodatná odchylka



Obr. 21: Graf obsahu skla v přepočtu na procenta

Z výsledných hodnot vyplývá, že takto recyklované PVB fólie nejsou ideální pro opětovnou extruzi fólií PVB, protože přesahují hodnotu 0,1 %. Recyklované PVB fólie přesahující tuto hodnotu by se dále musely filtrovat a separovat od dalších ulpívajících střeptů, které by mohly způsobit zákal u vrstvených bezpečnostních skel, což je nežádoucí jev. Bohužel výsledky vysoce přesahují tuto hodnotu. Hodnoty, ale mohou být zkresleny, což také napovídá poměrně vysoká směrodatná odchylka, a to obsahem PVB, které nemuselo být řádně promyto u filtrování, a proto mohou velice ovlivnit výsledné hodnoty.

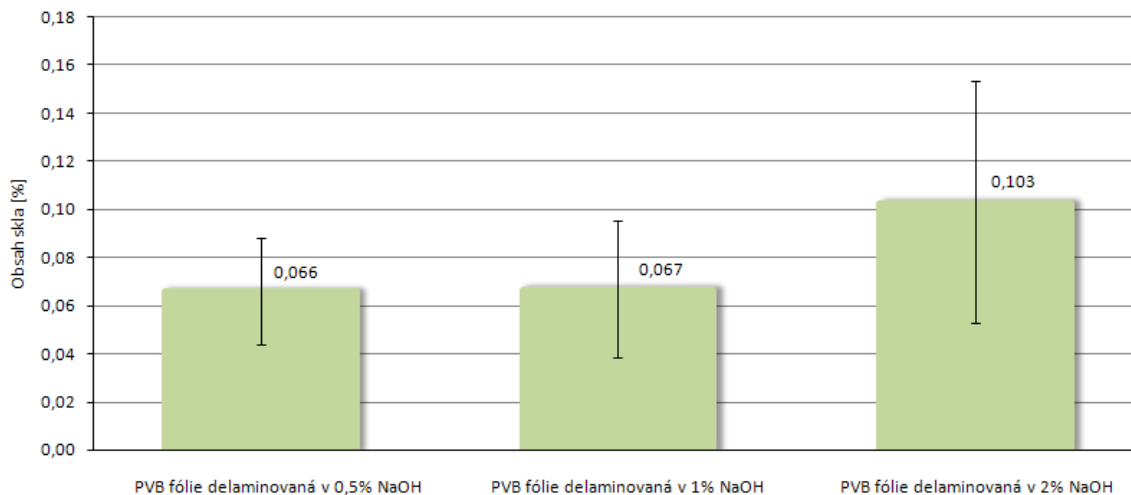
8.4 Stanovení obsahu skla pomocí spalování v muflové peci

Pro stanovení obsahu skla byly připraveny stejné vzorky jako u předešlého měření. Protože nebyl znám výrobce recyklované PVB fólie, byl obsah popelovin stanoven jako průměr, který vznikl spálením různých druhů fólií od odlišných výrobců. V tabulce (Tab. 8) jsou hodnoty obsahu skla spalováním v MP.

Tab. 8: Hodnoty stanovených obsahů skla v PVB recyklátu

PVB delaminován v roztoku NaOH [%]	Obsah skla [g]	ΔS [g]	Obsah skla [%]	ΔS [%]
0,5	0,0007	$\pm 0,0002$	0,066	$\pm 0,02$
1	0,0007	$\pm 0,0003$	0,067	$\pm 0,03$
2	0,0010	$\pm 0,0005$	0,103	$\pm 0,05$

kde ΔSsměrodatná odchylka



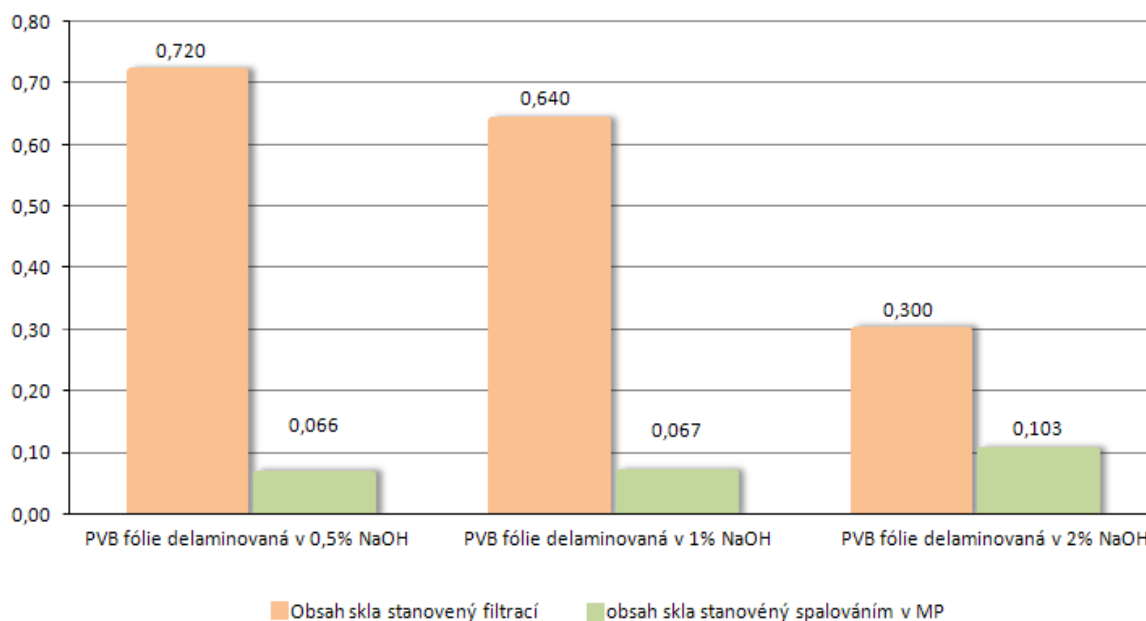
Obr. 22: Graf obsahu skla v přepočtu na procenta

Stanovení obsahu skla pomocí spalování v muflové peci, jak bylo porovnáno v kapitole výše (8.2) je přesnější. Díky teplotě 600 °C se spálil veškerý polymer a zůstaly pouze popeloviny, které se zde stanovily pomocí průměrné hodnoty více typů čistých PVB (0,0007 g). Tato hodnota se poté odečetla od zbytků u recyklovaných PVB fólii, které zů-

staly po spalování v muflové peci a zbyly pouze zbytky skla, které vyšly velice zdárně. Podle těchto výsledků se dá říci, že takto recyklovaná PVB fólie se dá opětovně použít na extruzi PVB fólií do VBS. U recyklovaných fólií nižších koncentrací NaOH (0,5 a 1 %) se hodnoty příliš neliší. Menší vychýlení je u recyklace PVB koncentrací NaOH 2 % zde je hodnota na hranici použitelnosti pro fólie na výrobu VBS. Tento rozdíl může být způsobený špatnou přípravou vzorku nebo chybným odečtením výsledku. Bohužel nevýhodou byla nemožnost stanovit přesně obsah popelovin, protože nebyl k dispozici čistý vzorek PVB.

8.5 Srovnání výsledků obsahu skla

Na následujícím grafu (Obr. 23) jsou výsledky obou metod stanovení obsahu skla. Jak bylo výše zjištěno, přesnější metodou stanovení obsahu skla byla vyhodnocena metoda spalování v muflové peci, u které vyšly hodnoty mnohem příznivěji a více odpovídající skutečnému obsahu skla v PVB fólii než u metody filtrování, které až 10 - ti násobně přesahovaly hodnoty metody spalování v muflové peci. To bylo zřejmě způsobeno zbytky PVB, které ulpávaly na střepech skla.



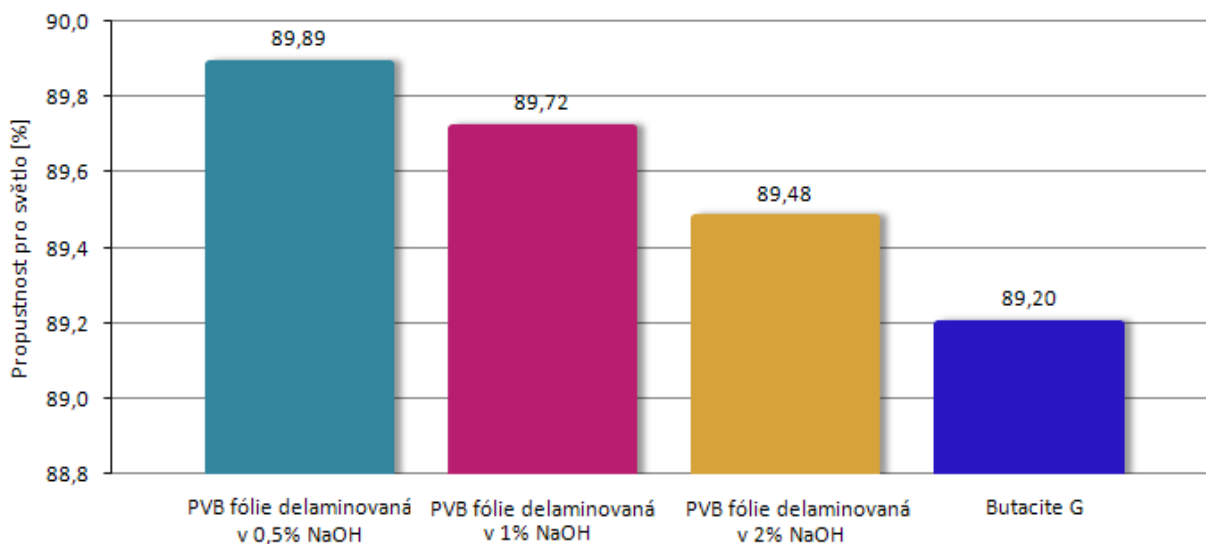
Obr. 23: Srovnání výsledků obsahu skla obou metod

8.6 Stanovení propustnosti pro světlo

Stanovení propustnosti pro světlo se měřilo na vylisovaných destičkách o tloušťce 1 mm. Měřily se všechny typy recyklovaných PVB fólií ve srovnání s čistou PVB fólií (Butacite G). V následující tabulce (Tab. 9) jsou uvedeny výsledky.

Tab. 9: Propustnost pro světlo

PVB delaminován v roztoku NaOH [%]	0,5	1	2	Butacite G
Propustnost pro světlo	89,89	89,72	89,48	89,2



Obr. 24: Graf propustnosti pro světlo

Z grafu je vidět, že nejvyšší propustnost pro světlo má PVB recyklovaná fólie v nejméně agresivním prostředí. S postupně přibývajícím koncentrací NaOH se propustnost snižuje. Pokud ji srovnáme s komerční PVB fólií, tak zjistíme, že recyklovaná PVB fólie má o několik desetín vyšší, přesněji o 0,77 %, propustnost pro světlo než čistá PVB fólie. Bohužel nelze zjistit, o kolik se propustnost pro světlo zhoršila, protože neznáme hodnotu propustnosti pro světlo původního materiálu. Ale se srovnáním s panenským PVB lze usoudit, že propustnost pro světlo je recyklací jen lehce ovlivněna a ze zvyšující koncentrací NaOH propustnost pro světlo klesá, ale není horší než propustnost u čistého komerčně vyráběného PVB. Z toho vyplývá, že podmínky recyklace byly vyhovující, a proto PVB

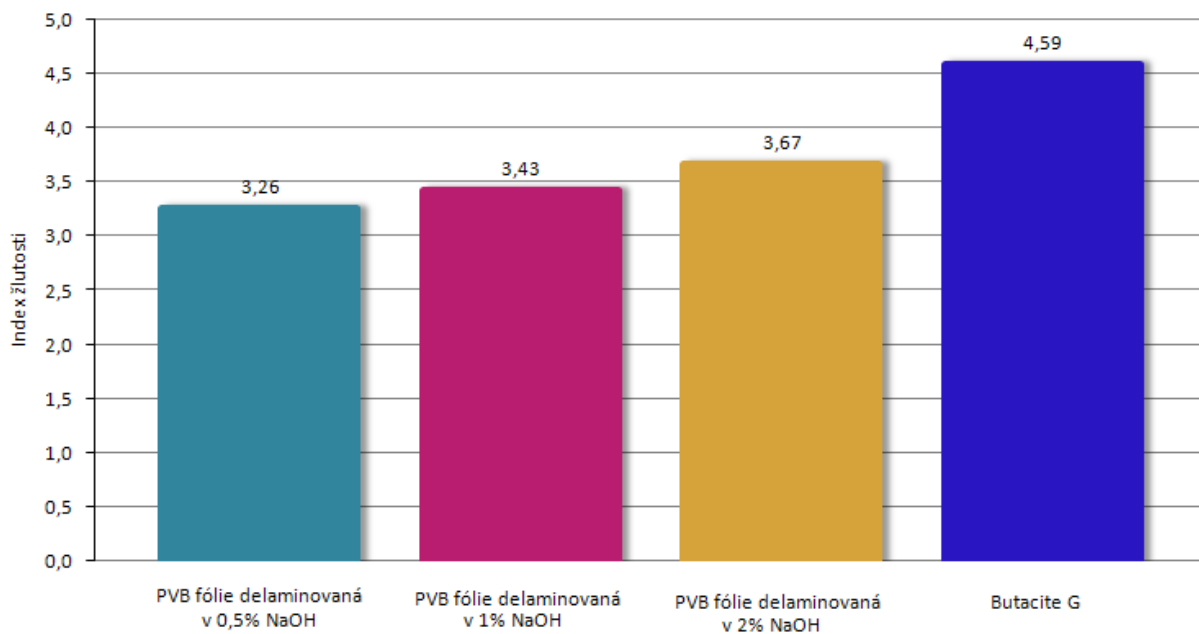
recyklát je díky těmto optickým vlastnostem vhodný pro druhotnou surovinu k výrobě VBS.

8.7 Stanovení indexu žlutosti

U všech studovaných vzorků byl pomocí Spektrofotometru Ultra Scan Pro stanoven index žlutosti, který se prováděl na stejných vzorcích jako propustnost pro světlo.

Tab. 10: Index žlutosti

PVB delaminován v roztoku NaOH [%]	0,5	1	2	Butacite G
Index žlutosti	3,26	3,43	3,67	4,59



Obr. 25: Graf indexu žlutosti

Studované vzorky prošly delaminací ve vodním mediu v rozmezí teplot 70 – 80 °C po dobu jedné hodiny, homogenizací na dvouválcí za teploty válců 95 °C po dobu 10 minut a následným lisováním při teplotě 130 °C po dobu 5 min. Z Tab. 15 vyplývá, že tímto způsobem recyklované a zpracované PVB fólie neměly na zbarvení, resp. změnu optických vlastností podstatný vliv. Zvyšováním koncentrace NaOH při delaminaci roste index žlutosti z 3,26 na 3,67. Tento růst indexu žlutosti může být způsobeno vymýváním změkčovadla, což není pro opakované použití na měkčené PVB problém, protože se změkčovadlo může opět dávkovat při opětovné extruzi. Pokud srovnáme zbarvení recyklovaných PVB fólií s komerčním PVB, který má hodnotu 4,59, mají recyklované PVB nižší index žlutosti. Bohužel opět nelze určit, o kolik klesl index žlutosti recyklovaného vzorku, protože nebylo známo, jaký typ fólie bylo použito pro recyklované VBS. Z výsledků se dá usoudit, že PVB recyklát má vhodné optické vlastnosti a dá se použít na opětovné zpracování na fólie do VBS.

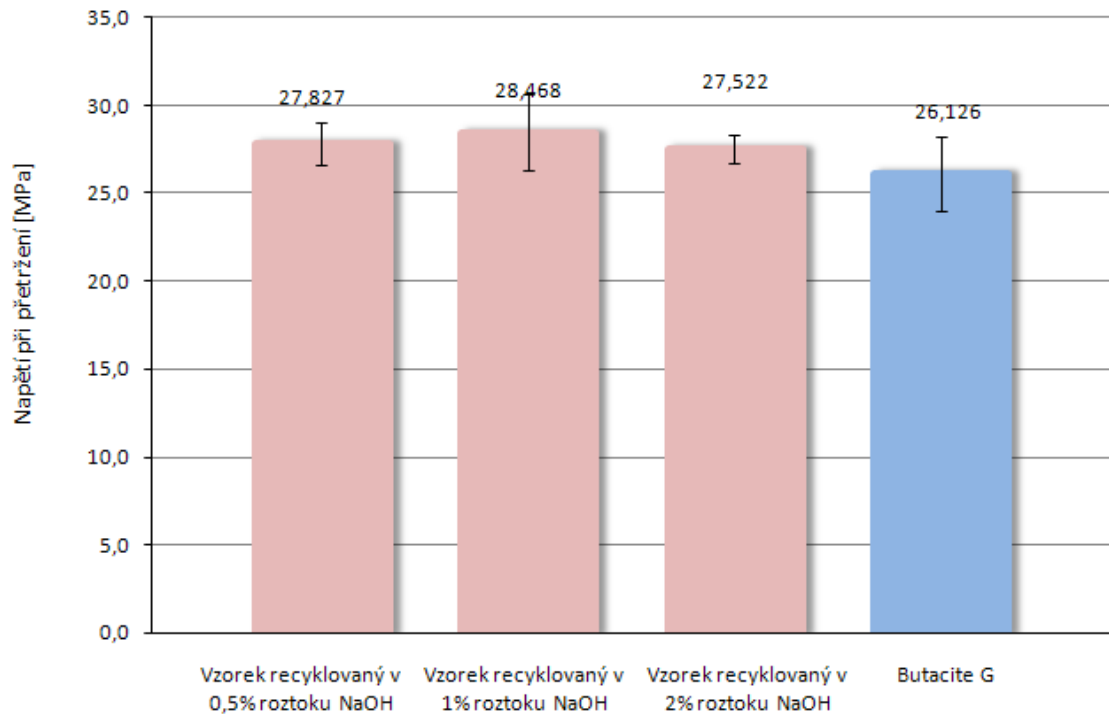
8.8 Stanovení mechanických vlastností pomocí tahových zkoušek

Studované vzorky byly vyseknuty na hydraulickém vysekávacím stroji po 6 kusech oboustranných lopatek od každého druhu PVB. Ty pak byly podrobeny tahovým zkouškám. Výsledné hodnoty jsou uváděné v následující tabulce (Tab. 11) a jsou aritmetickým průměrem šesti měření. A na následujících grafech jsou srovnány konkrétní parametry recyklovaných PVB s čistým PVB.

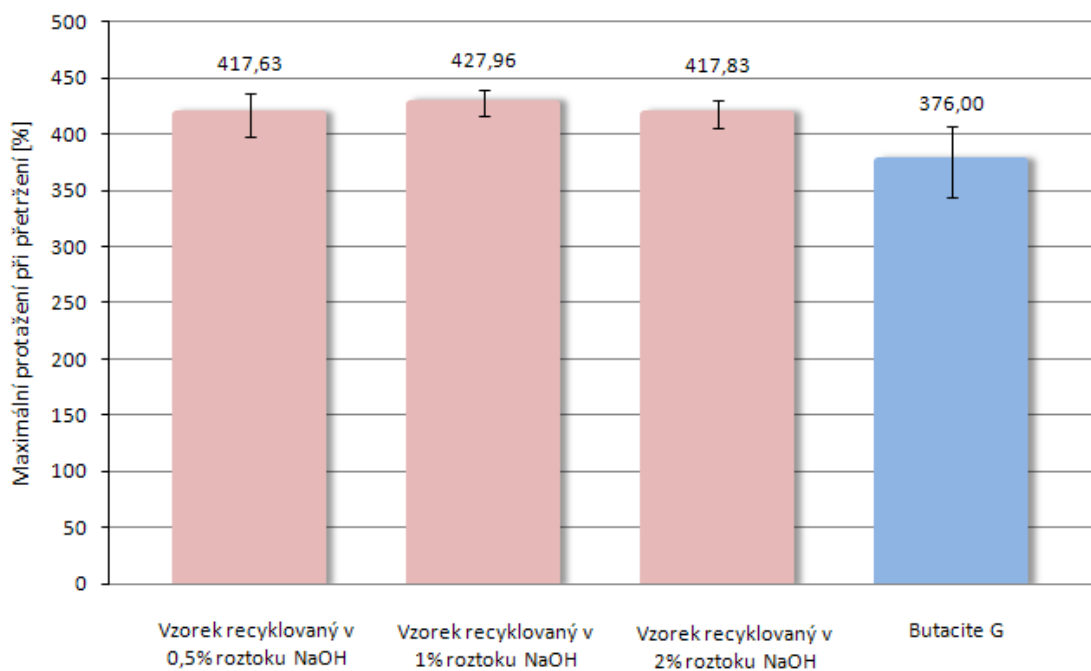
Tab. 11: Výsledné hodnoty tahových zkoušek

PVB delaminován v roztoku NaOH [%]	Napětí při přetržení [MPa]		Maximální protažení při přetržení [%]		Modul [MPa]	
		ΔS [MPa]		ΔS [%]		ΔS [MPa]
0,5	27,827	$\pm 1,238$	417,63	$\pm 19,548$	11,295	$\pm 3,075$
1	28,468	$\pm 2,142$	427,96	$\pm 27,595$	11,047	$\pm 2,267$
2	27,522	$\pm 0,780$	417,83	$\pm 18,609$	12,523	$\pm 2,042$
Butacite G	26,126	$\pm 2,105$	376	$\pm 31,874$	19,164	$\pm 3,798$

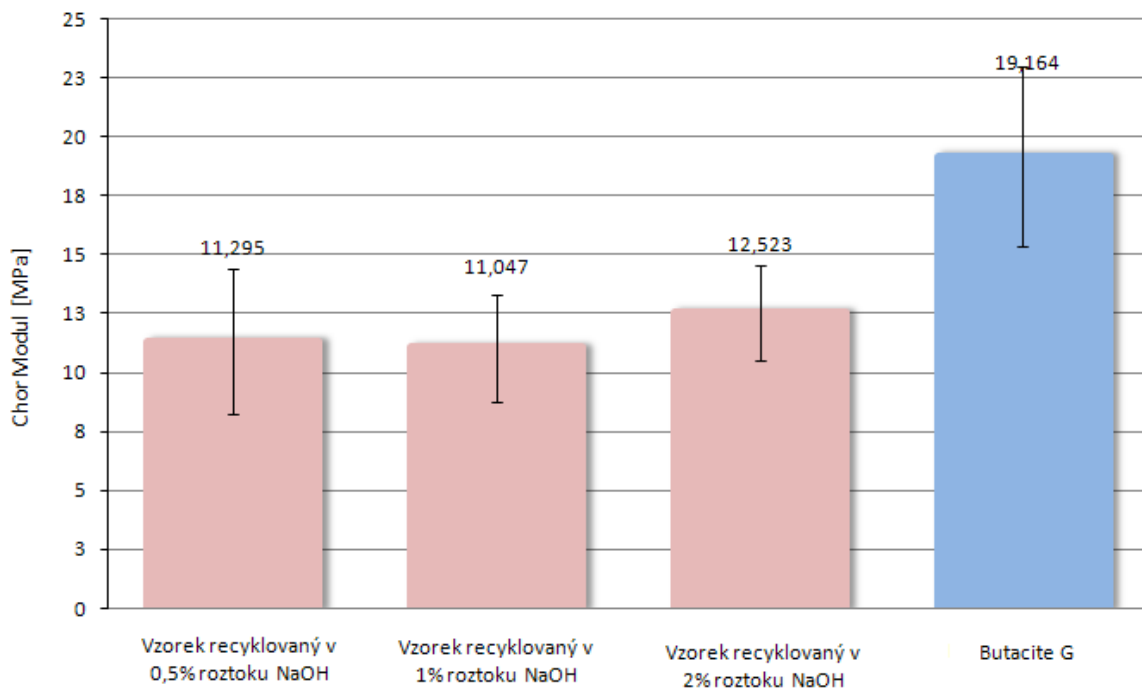
kde ΔSsměrodatná odchylka



Obr. 26: Srovnání napětí při přetržení měřených PVB fólií



Obr. 27: Srovnání maximálního protažení při přetržení měřených PVB fólií



Obr. 28: Srovnání modulu měřených PVB fólií

U stanovení mechanických vlastností tahovými zkouškami, bylo sledováno napětí při přetržení, maximální protažení při přetržení a chor modul, který se počítá stejně jako E-modul, ale není přesně dodrženo podmínek při měření jako u E-modulu.

Z obrázku (Obr. 26) je vidět, že napětí při přetržení je nejvyšší u vzorku recyklovaného v 1% NaOH, další recyklované vzorky mají mírně nižší napětí při přetržení, ale tento rozdíl je velice malý až zanedbatelný. Ve srovnání s komerčním PVB mají recyklované PVB fólie až o 9 % lepší napětí při přetržení.

Obrázek (Obr. 27) ukazuje srovnání maximálního protažení při přetržení, kde opět recyklovaná PVB fólie má vyšší hodnoty než čistý vzorek, a to až o 13,8 %. Tedy nejvyšší protažení má vzorek recyklovaný 1% roztokem NaOH ostatní recykláty PVB mají nižší hodnoty a to o 2,39 % a 2,42 % od vzorku recyklovaného 1% roztokem NaOH. Celkově z tohoto srovnání vyplývá, že protažení při přetržení mají lepší PVB recykláty než čistá PVB fólie.

Z grafu pro srovnání hodnot chor modulů PVB recyklátu a komerčního PVB je vidět, že nejnižší hodnotu chor modulu má PVB recyklovaný 1% roztokem NaOH ostatní recyklované PVB nejsou na tom lépe. Chor modulu je oproti čistému vzorku nižší až o 43,6 %. Bohužel se nepodařilo zjistit, jaký chor modul by měl nerecyklovaný vzorek, proto může být tato hodnota ovlivněna nižším vstupním modulem u PVB, který byl použitý ve VBS, tak i částečně vlastní recyklací.

Z celkového pohledu na mechanické vlastnosti vyplývá, že napětí při přetržení a maximální protažení při přetržení není velice ovlivněno recyklací a je vyhovující pro PVB fólie pro VBS. Naopak chor modul, který je nižší až o 43,6 % od komerčního vzorku. Možností pro další aplikaci by mohlo být míchání s panenským PVB, aby se dostalo optimálních mechanických vlastností, kterých je potřeba pro výrobu PVB fólie do VBS.

ZÁVĚR

Pro stanovení obsahu skla v PVB recyklátu, bylo použito automobilové vrstvené bezpečnostní sklo od firmy HS Laminated, které bylo osazeno na voze WV Passat.

Následně bylo toto VBS podrobena mokrému způsobu recyklace při různých koncentracích roztoku NaOH. Výsledný materiál byl vysušen a poté z něj byly připraveny vzorky na stanovení obsahu skla různými metodami. Tím to stanovením se mělo prokázat, že daná recyklace by měla produkovat recyklát o obsahu skla, které by bylo vhodné pro opětovné využití pro výrobu VBS.

Výsledky v této práci jsou srovnávány s jinými komerčními PVB, protože se v tomto případě nepodařilo zjistit výrobce ani typ PVB, který byl použit ve VBS, což je nevýhodou pro případnou recyklaci, jelikož nejsou dopředu známy vlastnosti použitého PVB.

Z naměřených hodnot u filtrace a spalování v muflové peci byla hodnocena vhodnost metody pro stanovení obsahu anorganických nečistot v recyklovaném PVB, a to pomocí uměle vytvořeného vzorku znečištěného PVB sklem, které bylo složeno pomoci 1 g PVB + 1 % skla. Jako přesnější byla stanovena metoda spalování v muflové peci, u něhož byla průměrná chyba 4,9 %, protože při 600 °C shoří polymer a zůstane pouze popelovina + sklo, která byla přesněji určena než zbytek PVB, které mohlo zůstat na fritě při filtrování. Při filtrování se naměřené hodnoty lišily od známých o 16,8 %.

Jednou z metod stanovení obsahu skla byla tedy filtrace, kdy vzorky byly připraveny pomocí rozpuštění v etanolu. U této metody se obsah skla pohyboval v rozmezí od 0,3 – 0,72 % a to je několika násobně převyšující hodnotu 0,1 %. Tento obsah skla mohl být zkreslen, protože na fritě po přefiltrování zbylo nekontrolované množství PVB, které mohlo ulpívat na střepech skla a promytí etanolem nebylo dostačující.

Druhou metodou pro stanovení obsahu skla bylo spalování v muflové peci. U této metody se mnohem přesněji stanovil obsah skla a to pomocí z průměrovaných hodnot popelovin více druhů čistých PVB fólií, které byly odečteny od zbytků u studovaných PVB recyklátů. Touto metodou se podařilo dojít ke zdárnému výsledku a hodnoty obsahu skla pouze v jednom případě dosahovaly maxima 0,1 %, ostatní hodnoty byly nižší, což je splňující požadavek pro opětovnou extruzi PVB fólie na výrobu VBS.

Za další byly sledované optické vlastnosti, které se měřily pomocí propustnosti pro světlo a indexu žlutosti.

Z měření propustnosti pro světlo bylo zjištěno, že recyklovaný PVB, má o několik desetin procent vyšší propustnost než komerční PVB, s kterým byl srovnáván. Dá se tedy usuzovat, že tyto podmínky recyklace nikterak nezhoršily optické vlastnosti PVB recyklátu. Podobně je tomu i u indexu žlutosti, kde studovaný vzorek má nižší index žlutosti než komerční PVB, s kterým se recykláty PVB srovnávaly, protože nebylo možné zjistit původní hodnoty recyklovaného PVB. Podle výsledků tedy vyplývá, že podmínky recyklace byly vyhovující, a proto PVB recyklát je díky těmto optickým vlastnostem vhodný pro druhou surovinu k výrobě VBS.

Další šetření proběhlo v oblasti mechanických vlastností, a to tahovými zkouškami, kde se stanovovalo napětí při přetržení, maximální prodloužení při přetržení a chor modul.

Z pohledu na mechanické vlastnosti vyplývá, že napětí při přetržení a maximální protažení při přetržení bylo o něco vyšší než u čistého PVB tzn., že nebylo víceméně ovlivněno podmínkami recyklace a zdá se vyhovující pro PVB fólie pro výrobu VBS. Naopak chor modul PVB recyklátů byl o dost nižší než u komerčního PVB. Tato hodnota modulu může být ovlivněna nižším vstupním modulem u PVB, který byl použitý ve VBS, tak i částečně vlastní recyklací. Možností pro další aplikaci by mohlo být míchání s panenským PVB, aby se dostalo optimálních mechanických vlastností jako je měkkost a pružnost, což je velice důležité pro tyto fólie použité u VBS.

S celkového shrnutí výsledků vyplývá, že nejlépe vychází recyklace v roztoku s nejnižší koncentrací NaOH (0,5 %). Především to jde dobře vidět u stanovení obsahu skla muflovou pecí, že se zvyšujícím obsahem NaOH už nikterak neklesal obsah skla. Poté u optických vlastností je zřejmé, že nejlepší vlastnosti měl vzorek recyklovaný v nejméně agresivním prostředí a se zvyšující koncentrací se optické vlastnosti nepatrně zhoršují. Dále pak u tahových zkoušek jsou rozdíly velice nízké v některých případech nepatrné. S ohledem na recyklaci VBS ve větším množství je kladen důraz hlavně na ekonomicky výhodnější zpracování a ekologicky šetrné. Proto čím méně NaOH tím líp.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Puruplast - řešení odpadu a recyklace, [online], [cit. 29. 4. 2011], dostupné z: <http://www.puruplast.cz/plastove-odpady/ekologicka-recyklace/>
- [2] Popelková, J., Porovnání mechanických a fyzikálních změn vlastností PVB při různých typech degradací, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, 2009
- [3] Tupý, M., Zvoníček, J., Měřínská, D., Problematika recyklace PVB fólie určené pro bezpečnostní skla, FT UTB ve Zlíně, Plasty a kaučuk, 2008
- [4] Ducháček, V., Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití, 2. vydání, Praha, VŠCHT Praha, 2006, ISBN 80-7080-617-6
- [5] Svoboda, J., Studium vlastností polyvinylbutyralových fólií, kandidátská disertační práce, FT, VUT v Brně, 1987
- [6] Veselý, K., Polymery: struktura, syntézy, vlastnosti, zpracování, Brno, ČSPCH - pobočka Uniplast, 1992, Ev. č. 80-02-00951-7
- [7] Webové stránky Sekisui Chemical Co., [online], [cit. 4. 3. 2011], dostupné z: http://www.sekisui.co.jp/cs/eng/products/type/slecbk/doc/1183751_5124.html
- [8] Mleziva J., Šňupárek, J., Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití, 2. vydání. Praha, Sobottáles, 2000, ISBN 80-85920-7
- [9] Chapal K. Das, Sandeep Kumar, Tanmoy Rath, Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology, 2. vydání, Taylor & Francis Group, LLC, 2009
- [10] Stoklasa, K., Makromolekulární chemie II, Polymerní materiály, interní studijní text Univerzita Tomáše bati ve Zlíně
- [11] Sedláček, K., DuPont koupil unikátní českou technologii, [online], [cit. 8. 3. 2011], dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/dupont-koupil-unikatni-ceskoutechnologii>
- [12] Pištěk, D., Stanovení změn chemických vlastností PVB při různých typech degradací, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, 2008
- [13] M. Tupý, D. Měřínská, J. Zvoníček, Acceptable manner of glass delamination from PVB

- [14] Vrstvené bezpečnostní sklo, [online], [cit. 8. 4. 2011], dostupné z: <http://www.saint-gobain-sklo.cz/page.php?show=category&category=71>
- [15] Sklo a sklářské výrobky, [online], [cit. 8. 4. 2011], dostupné z: http://www.soudom.cz/Zboziznalstvi/Sklo_a_sklarske_vyrobky.pdf
- [16] Autoskla originální kvality, [online], [cit. 8. 4. 2011], dostupné z: http://www.autoskloczech.cz/index.php?option=com_content&view=article&id=46&Itemid=27
- [17] Netík T., Vliv stupně balistické ochrany automobilového skla na optické vlastnosti, Diplomová práce, Univerzita Pardubice, Dopravní fakulta Jana Pernera, 2008
- [18] Evo – Glass, [online], [cit. 8. 5. 2011], dostupné z: <http://www.evoglass.com.au/products/evolam-laminated-glasses/>
- [19] Matys, V., Studium adhezivních vlastností PVB fólie ke sklu, Diplomová práce, VUT v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, 1973
- [20] Jun Xu, Yibing Li, Bohan Liu, Mengyi Zhu, Dongyun Ge, Experimental study on mechanical behavior of PVB laminated glass under quasi-static and dynamic loadings, 2010
- [21] Chanisada Tuchinda, Sabong Srivannaboon, and Henry W. Lim, Photoprotection by window glass, automobile glass, and sunglasses, American Academy of Dermatology, 2006
- [22] Manufacturer, [online], [cit. 8. 5. 2011], dostupné z: <http://www.manufacturer.com/business/search?isnew=all&type=BuyLeads&keywords=Buy+PVB+Scrap>
- [23] Aplikovaná - chemie [online], [cit. 10. 4. 2011] dostupné z: <http://aplikovana-chemie.wz.cz/files.php>
- [24] Navlhavost polymerů [online], [cit. 10. 4. 2011] dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/tzn/c5/Navlhavost.pdf
- [25] Fakulta přírodovědně - humanitní a pedagogická a přírodovědně, [online], [cit. 4. 4. 2011], dostupné z: www.fp.tul.cz/kch/fp/lte/teorie/01Filtrace.doc
- [26] Simax, [online], [cit. 10. 4. 2011] dostupné z: http://www.kavalier.cz/cz/nalevky-a-filtrace____technicke-sklo____laboratorni-sklo.html

- [27] Laboratorní muflové pece, [online], [cit. 10. 4. 2011] dostupné z: <http://home.tiscali.cz/unielektro/page-furnaces-cz.html>
- [28] Basics of UV-Visible Spectroscopy, [online], [cit. 10. 4. 2011] dostupné z: <http://cnx.org/content/m34525/latest/>
- [29] Holzbecher, Z., Churáček, J., Analytická chemie. 1. vydání. Praha, Státní nakladatelství technické literatury, 1987
- [30] Easy Match QC user's manual příručka od firmy Hunter Lab dodávaná k software easymatch QC
- [31] JARUŠEK, Jaroslav. Metody zkoumání polymerů, VŠCHT Pardubice, 1984
- [32] ČSN EN ISO 527-3 Stanovení tahových vlastností – Část 3: Zkušební podmínky pro fólie a desky

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	Absorbance
-CH ₃	Methylová skupina
-CHO	Aldehydická skupina
-CO	Ketonická skupina
-COOH	Karboxylová skupina
NaOH	Hydroxid sodný
PA	Polyamid
PE	Polyetylén
PP	Polypropylén
PVC	Polyvinylchlorid
PVAC	Polyvinylacetát
PVAL	Polyvinylalkohol
SiO ₂	Oxid křemičitý
T	Transmitance
T _m	Teplota tání
T _g	Teplota skelného přechodu
UV	Ultrafialové
VBS	Vrstvené bezpečnostní sklo

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Schéma přípravy PVB [5]</i>	13
<i>Obr. 2: Vzorec výsledného polymeru [5]</i>	14
<i>Obr. 3: Schéma linky na výrobu PVB fólií [12]</i>	18
<i>Obr. 4: Závislost adheze PVB ke sklu na množství hydroxylových skupin [13]</i>	20
<i>Obr. 5: Schéma výroby plaveného skla [16]</i>	22
<i>Obr. 6: Složení vrstveného bezpečnostního skla [18]</i>	23
<i>Obr. 7: VBS při nárazu těžkým předmětem (cihly)[18]</i>	24
<i>Obr. 8: Nahromaděný trim [22]</i>	27
<i>Obr. 9: Závislost přídatku alkalického prostředí na poklesu kyselosti a adheze PVB ke sklu [13]</i>	31
<i>Obr. 10: Rychlost delaminace VBS při určité koncentraci NaOH [13]</i>	33
<i>Obr. 11: Filtrační kelímek (frita) od firmy Simax [26]</i>	38
<i>Obr. 12: Složení spektrometru [12]</i>	41
<i>Obr. 13: Barevný model CIE z roku 1976 [13]</i>	42
<i>Obr. 14: Průběhy tahových diagramů různých polymerních materiálů</i>	44
<i>Obr. 15: VBS sklo před vložením do vodného roztoku NaOH</i>	49
<i>Obr. 16: Zkušební těleso tvaru oboustranných lopatek ($x = 10 \text{ mm}$, $y = 5 \text{ mm}$, tloušťka = 1 mm)</i>	52
<i>Obr. 17: VacuCell 55 comfort</i>	53
<i>Obr. 18: Spektrofotometr Ultra Scan Pro od firmy HunterLab</i>	54
<i>Obr. 19: Filtrační aparatura</i>	54
<i>Obr. 20: Muflová pec řady L od firmy Nabertherm</i>	55
<i>Obr. 21: Graf obsahu skla v přepočtu na procenta</i>	58
<i>Obr. 22: Graf obsahu skla v přepočtu na procenta</i>	59
<i>Obr. 23: Srovnání výsledků obsahu skla obou metod</i>	60
<i>Obr. 24: Graf propustnosti pro světlo</i>	61
<i>Obr. 25: Graf indexu žlutosti</i>	62
<i>Obr. 26: Srovnání napětí při přetržení měřených PVB fólií</i>	64
<i>Obr. 27: Srovnání maximálního protažení při přetržení měřených PVB fólií</i>	65
<i>Obr. 28: Srovnání modulu měřených PVB fólií</i>	65

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Podmínky recyklace.....	49
Tab. 2: Navážky PVB a skla pro filtraci	50
Tab. 3: Navážky PVB a skla pro MP	51
Tab. 4: Výsledky obsahu vlhkosti v PVB fóliích.....	56
Tab. 5: Přesnost metody stanovení obsahu skla filtrací.....	57
Tab. 6: Přesnost metody stanovení obsahu skla spalováním v muflové peci	57
Tab. 7: Hodnoty stanovených obsahů skla v PVB recyklátu	58
Tab. 8: Hodnoty stanovených obsahů skla v PVB recyklátu	59
Tab. 9: Propustnost pro světlo	61
Tab. 10: Index žlutosti	62
Tab. 11: Výsledné hodnoty tahových zkoušek.....	63