

Studium možné technologie k přepracování rekuperované PVB fólie

Ing. David Pištěk, Ph.D.

Teze disertační práce



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Teze disertační práce

Studium možné technologie k přepracování rekuperované PVB fólie

**The study of a possible technology for a recycling of recuperated
PVB film**

Autor: **Ing. David Pištěk**

Studijní program: P2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: 2808V006 Technologie makromolekulárních látek

Školitel: doc. Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.

Oponenti: doc. Ing. Gražyna Simha Martynková, Ph.D.
Ing. Alena Kalendová, Ph.D.
prof. Ing. Jiří Brožek, CSc.

Zlín, říjen 2017

© David Pištěk

Vydala **Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně** v edici **Doctoral Thesis Summary**.
Publikace byla vydána v roce 2017.

Klíčová slova: polyvinylbutyral, laminované bezpečnostní sklo, recyklace, degradace polymeru, nanokompozit, optické vlastnosti, mechanické vlastnosti

Key words: poly(vinyl butyral), laminated safety glass, recycling, polymer degradation, optical properties, mechanical properties

Plná verze disertační práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

ISBN 978-80-7454-690-7

Abstrakt

PVB je převážně používáno ve vrstvených bezpečnostních sklech, nejvíce v automobilovém, leteckém a stavební průmyslu. Zatímco sklo je z laminátových skel recyklováno, tak PVB při tomto typu recyklace nedosahuje požadovaných vlastností a končí na skládkách. Alternativou ke skládkování a plýtvání touto drahou surovinou je nalezení způsobu recyklace pro PVB.

Předložená práce se zabývá recyklací vrstvených bezpečnostních skel mokrou cestou, která by mohla být alternativou ke stávajícímu způsobu recyklace mechanickým stíráním skla z PVB fólie. Díky získaným výsledkům přináší tato práce poznatky k vlivu podmínek recyklace na výsledné vlastnosti, porovnává recykláty získané různou formou recyklace a hodnotí vliv přídatku dalšího PVB a změkčovadla k již recyklovanému PVB. Dále se tato práce zabývá podmínkami přepracování měkčeného PVB.

Pro zjištění možnosti úpravy vlastností přepracovaného PVB byla zkoumána možnost použití nanoplniv v PVB materiálu a jeho vliv na jeho vlastnosti. Porovnávány jsou různé technologie přípravy kompozitů, vliv objemu plnění a použitého modifikátoru plniva. Hodnocena byla disperze plniv v polymerní matici, mechanické a bariérové vlastnosti.

Abstract

The main use of PVB is in safety glass laminates, especially in automotive, aerospace and architecture glass. While the glass is recycled PVB is not, because it has poor properties and it is disposal in landfill. An alternative to disposal in landfill and wasting of this expensive material is to find of possible way recycling of PVB.

Presented work deals with safety glass laminates recycling by wet way which could be an alternative to recycle by mechanical means. This work shows very important knowledge about impact of recycling conditions on the final properties, compare to the re-worked material obtained by different forms of recycling and evaluates the effect of additional PVB and plasticizers to re-worked PVB. Furthermore, this thesis deals with the conditions of reprocessing of plasticizers PVB.

In order to find the way for the improvement of properties of recycled PVB, the possibility of an adding of nanofillers into PVB was researched. There are compared various technologies for preparing composites, filling volume and the effect of the modification agent of filler. The dispersion of fillers in the polymer matrix was evaluated, along with mechanical and optical properties.

Obsah

ÚVOD	5
1. POLYVINYL BUTYRAL	6
1.1. Příprava PVB	7
1.2. Vlastnosti PVB	7
1.3. Degradace PVB	8
1.4. Zdraví a bezpečnost	9
1.5. Aplikace PVB	9
1.6. Adheze PVB ke sklu	10
1.7. Výroba VBS	11
2. RECYKLACE PVB A VBS	12
2.1. Odpad vznikající přímo při výrobě PVB fólie	12
2.2. Odpad vznikající při výrobě VBS	12
2.3. Recyklace VBS	13
3. NANOKOMPOZITY	15
3.1. Kompozity a nanokompozity	15
3.2. Jílová plniva	15
3.3. Struktura jílových nanoplňiv	16
3.4. Struktura jílových nanokompozitů	16
3.5. Vlastnosti jílových nanokompozitů	17
3.6. Modifikace jílových nanoplňiv	18
3.7. Příprava polymerních nanokompozitů	18
4. CÍLE PRÁCE	19
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
5.1. Materiály	20
5.2. Metody přípravy	20
5.3. Metody hodnocení	23
6. HLAVNÍ VÝSLEDKY	26
6.1. Vliv přepracování PVB na jeho optické a mechanické vlastnosti	26
6.2. Vliv vyššího obsahu vlhkosti v PVB na optické vlastnosti při jeho přepracování	26
6.3. Vliv termo-smykového namáhání na adhezi PVB ke sklu	27
6.4. Vliv recyklace VBS pomocí roztoku NaOH na výsledné vlastnosti PVB	28
6.5. Vliv míchání recyklátů na výsledné vlastnosti PVB	29
6.6. Vliv nanoplňiva na výsledné vlastnosti PVB	30
7. PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI	32
ZÁVĚR	33
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	35
SEZNAM OBRÁZKŮ	38
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	39
PUBLIKACE AUTORA	40
CURRICULUM VITAE	42

ÚVOD

První snahy o zlepšení mechanických vlastností skla souvisí s jeho velkým průmyslovým používáním na začátku minulého století. Tyto snahy se soustředily na zlepšení malé rázové pevnosti skla a zvýšení odolnosti proti průrazu, a to při zachování dobrých optických vlastností. Proto byly prováděny pokusy s vrstvením skla s jinými průhlednými materiály, tak aby jednotlivé vrstvy zvýšily odolnost proti průrazu. Výroba laminovaného skla byla poprvé patentována v roce 1909 Francouzem A. Benedictusem, ten v hydraulickém lisu vyrobil vrstvené sklo s celulozovou fólií. S rozvojem nových polymerů se začaly používat jako spojovací mezivrstvy nové materiály, například acetát celulózy, nitrát celulózy, polymery kyseliny akrylové, metakrylové a jiné [1].

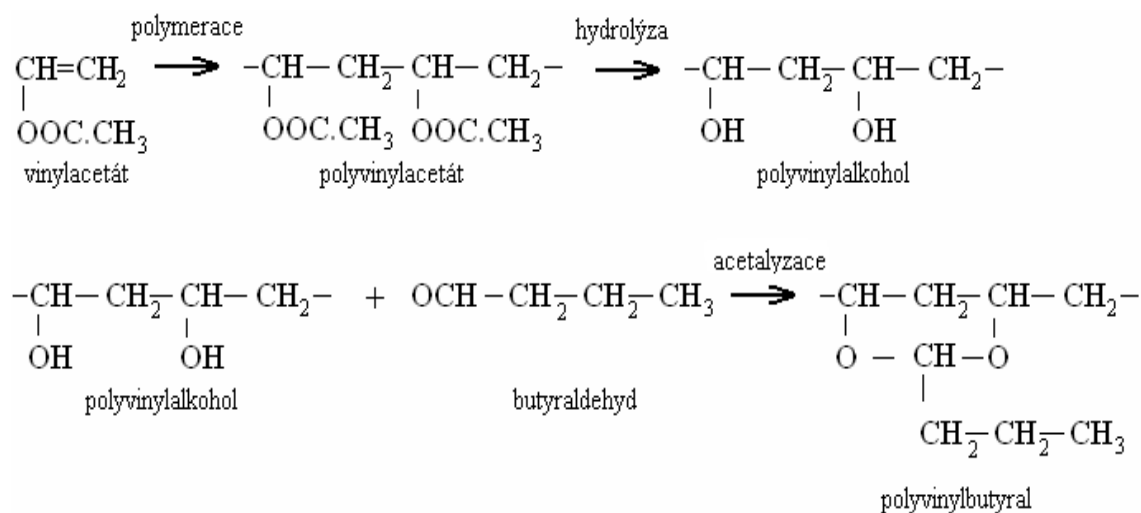
V roce 1938 získala americká firma Monsanto první patent na vrstvené bezpečnostní sklo (VBS) s mezivrstvou z měkčeného polyvinylbutyralu (PVB). Vlastnosti fólií z PVB překonaly doposud používané materiály, které byly poměrně tuhé, křehké, většinou měly malou adhezi ke sklu a nebyly dostatečně stálé na světle [1].

Vzhledem k tomu, že VBS byly původně využívány jen pro vojenské účely, byla PVB fólie vyráběna jen ve velmi malých objemech. Velký rozvoj nastal až s použitím VBS v civilních aplikacích koncem padesátých let. V České republice se začalo s přípravou výroby PVB ve firmě Fatra Napajedla již v roce 1959 na objednávku firmy Sklotas Teplice, která se začala zabývat výrobou předních skel pro automobily. Na tuto výrobu byl navázán i výzkum bývalým Výzkumným ústavem gumárenské a plastikářské technologie [1].

Vyráběné množství PVB neustále roste, hlavní zásluhu na tom má automobilový průmysl. Tím vzniká i stále větší potřeba recyklace PVB z VBS. Nicméně nalezení vhodných podmínek pro přepracování tohoto odpadu není zcela jednoduché. PVB je díky svému složení náchylný k degradaci a migraci změkčovadla, s tím souvisí i citlivost PVB k smykové a termo-oxidační degradaci PVB řetězců [2].

1. POLYVINYL BUTYRAL

PVB je termoplastický polymer spadající do skupiny polyvinylacetalů a vyrábí se hydrolýzou polyvinylacetátu na polyvinylalkohol (PVA) a následnou reakcí s aldehydem za přítomnosti kyselého katalyzátoru. Tyto dvě reakce, hydrolýza a acetalizace, jsou v případě PVB prováděny postupně [3]. Při acetalizační reakci (Obr. 1) úplně kondenzuje jedna molekula aldehydu s 1,3-glykolem a dvě jednotky vinyl alkoholu z PVA za vzniku 1,3-dioxanového kruhu jedné vinyl acetalové jednotky. Reakci vinylacetalových polymerů poprvé popsali W. Haehnel a W. O. Herrmann v roce 1920 [4]. Komerční výroba vinyl acetalových polymerů začala v letech 1930–1940. Polyvinylbutyral poskytuje flexibilní houževnatost v širokém rozsahu teplot a stejně jako ostatní vinylacetalové polymery se jen velmi těžce zpracovává bez přídavku změkčovadel. Důvodem pro rozšíření PVB bylo použití ve VBS. Tato jeho aplikace je nejvíce využívána v automobilovém a stavebním průmyslu, čímž patří k nejvýznamnějším uplatněním vinylacetalových polymerů. V malém rozsahu se využívá PVB pro různá lepidla, tisk a aplikace na povrchové úpravy, a to zejména kvůli těmto jeho vlastnostem: houževnatost, odolnost, propustnost pro světlo, vysoká schopnost přijímat pigmenty a vysoká přilnavost tohoto polymeru [5].



Obr. 1: Schéma přípravy PVB [1].

1.1. Příprava PVB

Polyvinylbutyral lze připravit buď za pomoci roztoků [6, 7], nebo ve vodní lázni [8, 9, 10].

V případě přípravy ve vodní lázni je PVA rozpuštěn ve vodě nebo vodném roztoku, který obsahuje kyselinu octovou. Tento roztok je pak okyselen minerální kyselinou, tak aby reagoval s butyraldehydem. Během acetalizace se PVB sráží z vodného roztoku [5].

Při postupu za pomoci rozpouštědel je polyvinylacetát zmýdelňován transesterifikací za přítomnosti etanolu a minerálního kyselého katalyzátoru tak, aby produkoval PVA. Etanol a etylacetát jsou odděleny od sraženiny PVA centrifugací. PVA je poté acetalizován s etanolem a následně zahříván s butyraldehydem v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Vzniklý PVB se rozpustí v reakční směsi etanolu. Po dokončení reakce je neutralizován kyselý katalyzátor a PVB se sráží do vody [5].

V obou případech se PVB nakonec oddělí, promyje a vysuší. Neutralizace se nejčastěji provádí hydroxidem sodným nebo hydroxidem draselným. Po těchto operacích je nutné z polyvinylbutyralu odstranit zbytky kyselého katalyzátoru a sůl, čímž se dosáhne slabě zásaditého pH, které je lepší pro tepelnou stabilitu tohoto polymeru [6, 11, 12].

Výhodou výroby PVB za pomoci rozpouštědel je, že vzniklý etylacetát lze separovat a použít na další aplikace. Nicméně literatura z posledních let se zabývá spíše popisem výroby polyvinylbutyralu ve vodní lázni. Pro minimalizaci nežádoucího zesíťování během reakce se přidávají emulgátory [13]. K zvýšení průměrné molekulové hmotnosti a polydisperzity polymeru lze v průběhu acetalizace přidat malé množství dialdehydu nebo trialdehydu, [14].

1.2. Vlastnosti PVB

Vlastnosti polyvinylbutyralu jsou závislé na obsahu funkčních skupin a molekulové hmotnosti. PVB polymery jsou komerčně vyráběny buď s vysokým obsahem vinylalkoholu (17–20 hmot. %) nebo s nízkým obsahem vinylalkoholu (10–13 hmot. %). Obsah vinylacetátu je v komerčně vyráběném PVB nízký (0–3 hmot. %). Polyvinylbutyral používaný v bezpečnostním skle obsahuje obvykle jen 1–3 hmot. % vinylacetátu a 18–23 hmot. % vinylalkoholu [15, 16].

Průměrná molekulová hmotnost je u PVB v rozmezí 30 000–350 000 Da. Na výsledné vlastnosti polyvinylbutyralu má největší vliv obsah hydroxylových skupin, který předurčuje jeho další aplikace. Se vzrůstajícím obsahem hydroxylových skupin roste u PVB propustnost pro světlo, teplota skelného přechodu (T_g), viskozita, modul a pevnost v tahu. Naopak zpracovatelnost a odolnost zhoršuje. Hydroxylové skupiny mohou tvořit vodíkové a kovalentní vazby na polárním povrchu, čímž jsou odpovědné za adhezi PVB.

PVB je rozpustný v alkoholu, glykoléteri a vybraných směsích polárních a nepolárních rozpouštědel [5]. Cena PVB se v posledních letech příliš neměnila a pohybuje se v rozmezí \$ 6,50–9,50 za kg [15].

Po mnoho let byl jako změkčovadlo pro PVB používán triethylenglykol di(2-etylbutyrát) [17]. V posledních letech však byl nahrazen těmito změkčovadly: trietylénem glykolu di(2-ethylhexanoátu), tetraetylénem diheptanoatem glykolu, dihexyl adipátem, 2-ethylhexyl difenylem fosfátu, mnoha dalšími oligomerními estery etylenglykolu, ethery a jinými adipáty, fosfáty, ftaláty, sebakát a ricinoleát estery [18, 19]. Změkčovadlo pro výrobu PVB fólie musí mít dobrou snášenlivost 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 [16].

1.3. Degradace PVB

Pro své aplikace vykazuje PVB dostatečnou tepelnou stabilitu. Z termogravimetrické analýzy vyplývá, že podstatná ztráta hmotnosti u něj začíná kolem 280 °C za přístupu vzduchu a při 320 °C v atmosféře dusíku [20]. PVB má tendenci při dlouhé expozici na vzduchu podléhat oxidační degradaci, což projeví ztrátou rozpustnosti, změnou zabarvení a zvýšením T_g v důsledku vzniku nenasycených vazeb a zesíťování [21, 22]. Při studiu mechanismu degradace bylo zjištěno, že aktivační energie potřebná k degradaci je mnohem menší za přístupu vzduchu než v inertní atmosféře, což naznačuje, že reakce kyslíku výrazně přispívá k rozkladu struktury PVB [20, 21, 23]. Při teplotě kolem 280 °C se začínají odtrhávat boční skupiny z hlavního řetězce PVB, za současného působení molekulárního kyslíku dochází k roztržení acetalové vazby a vzniku volného radikálového mechanismu, tím dochází ke vzniku karbonylových skupin (C=O) a uvolnění malých molekul společně s původními aldehydy. Při tepelné degradaci PVB v inertní atmosféře dochází v první fázi při teplotě 320–355 °C ke vzniku malého množství butyraldehydu, to je způsobeno především odstraněním vody z vinylalkoholu. Druhá fáze tepelné degradace při teplotě 355–450 °C je spojena s odtrháváním bočních skupin a rozštěpením hlavního řetězce, v této fázi už je většina polymeru zcela degradována [2, 23].

Vlivem hydrolyzy může docházet k rozkladu a eliminaci 1,3-dioxanového kruhu na nízkomolekulární látky, jako je butyraldehyd, butenal, kyselina octová

a další degradační produkty. Na řetězci tak zůstane hydroxylová dvojná vazba, případně hydroxylová skupina. Voda se do PVB absorbuje ze vzduchu vlivem jeho hydroskopicity [2].

Při použití PVB ve vrstvených bezpečnostních sklech k těmto degradacím většinou nedochází. PVB je mezi skly chráněn před působením vzdušného kyslíku, fotodegradací, biodegradací, degradací chemickou, smykovou a dalšími, které by mohly materiál jakkoliv poškodit. Vzhledem k přítomnosti termostabilizátorů v polymeru je zamezeno i tepelné degradaci vlivem slunečního záření [2].

1.4. Zdraví a bezpečnost

Polyvinylbutyral je sám o sobě prakticky netoxický, i tak je podle U. S. Food and Drug registrován jako látka, která nesmí přicházet do styku s potravinami. Nebezpečí při používání PVB je spojené s poměrně nízkým bodem vzplanutí, který leží nad 370 °C [18, 19].

1.5. Aplikace PVB

Přibližně 87 % z celkového množství vyrobeného PVB se používá na aplikace spojené s vrstvenými bezpečnostními skly [15]. Polyvinylbutyralová fólie je vyráběna vytlačováním směsi PVB se změkčovadlem a stopovým množstvím přísad. Teplota taveniny se pohybuje v rozmezí 160–200 °C [1]. Fólie z měkčeného PVB se vyrábí v šířkách do 3200 mm [16] a v tloušťkách 0,38–1,52 mm, nejvíce používanou tloušťkou je 0,76 mm. Fólie musí mít zvrásněný povrch, který se na fólii vytváří vysokými smykovými rychlostmi ve vytlačovací hlavě. Takto zvrásněný povrch zabraňuje vzniku vzduchových bublin při lisování bezpečnostních skel.

PVB při použití ve vrstvených bezpečnostních sklech musí vykazovat přilnavost ke sklu, výborné optické vlastnosti, stálost na slunci, vysokou odolnost proti přetržení a schopnost pohlcovat rázy. Hlavním důvodem pro používání VBS je bezpečnost, při rozbití skla. PVB se chová, jako pružná záchranná síť tím, že absorbuje dostatek energie, tak aby zabránila proniknutí střely, nebo hlavy cestujícího ve vozidle a zároveň na ní zůstanou kousky rozbitého skla, čímž se sníží možnost poranění [24]. Samotný teoretický popis chování vícevrstevných systémů, jež jsou složeny z tuhého křehkého skla a měkké pružné fólie, je nad rámec běžných pevnostně elastických teorií, proto bylo chování VBS studováno za limitních podmínek [1]. Ze studií vyplývá, že při nárazu zkušebního tělesa na VBS se část jeho energie spotřebuje na rozbití skla v oblasti nárazu a následné místní rozvrstvení laminátu, zbývající energie je zachycena uvolněnou PVB fólií

[1]. Mezi další výhody použití VBS, jak ve stavebním tak automobilovém průmyslu, patří tlumení zvuků [25, 26], tepelná izolace, zamezení vniknutí nežádoucích osob a ultrafialového záření.

V automobilovém a stavebním průmyslu se téměř výhradně používá třívrstvý laminát: sklo-PVB-sklo. Pro vojenské a některé speciální aplikace se používá vícevrstvý laminát, například pro dosažení reflexních vlastností, nebo vysokofrekvenčního stínění, kdy se přidávají kovové tkaniny [5, 27-29].

Jak již bylo řečeno v úvodu, další využití má PVB v oblasti nátěrových hmot, kdy se nátěry na bázi PVB používají jako základní nátěry s velmi dobrou adhezí na kovové plochy a antikoroziními schopnostmi. Výhodou PVB je možnost vyrobit vodou ředitelné disperze a vyhnout se tak použití organických rozpouštědel. PVB disperze se využívají i v textilním průmyslu, kdy se aplikují na textil nástřikem a zlepšují tak odolnost proti oděru nebo předcházejí rozpárání přízí (100). PVB se ve formě nátěru nebo tmelu aplikuje rovněž na dřevěné povrchy. Jako vázací vrstva reflexních vrstev se PVB využívá u poznávacích značek, nálepek a dopravního značení [30, 31].

Jelikož je PVB dobře rozpustný ve slabých rozpouštědlech, jako jsou alkoholy a estery, nachází uplatnění v tiskařském průmyslu, hlavně při potiskování obalů pro potraviny. PVB zde působí jako pojivo pro zlepšení flexibility, přilnavosti a odolnosti [18, 19, 32].

1.6. Adheze PVB ke sklu

V literatuře lze nalézt více popisů principu adheze PVB ke sklu. Jedna z prvních teorií se opírá o studie Gula, který tuto adhezi popsal pomocí difuzních mechanismů, 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. Zaplňování mikrotrhlin je efektivnější při působení většího tlaku a po delší dobu [1].

Více prostudovaný a v literatuře lépe popsáný princip pojednává o tom, že adhezivní vazby jsou většinou tvořeny fyzikálními silami, které jsou založeny na proplétání řetězců. Lze vycházet z představy, že vznik adhezivních spojů probíhá ve dvou samostatných etapách [1, 33].

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 [1].

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, kterou lze zjistit ze závislosti adheze na teplotě. Z této závislosti vyplývá, že příčinou adheze jsou sekundární vazebné síly [33].

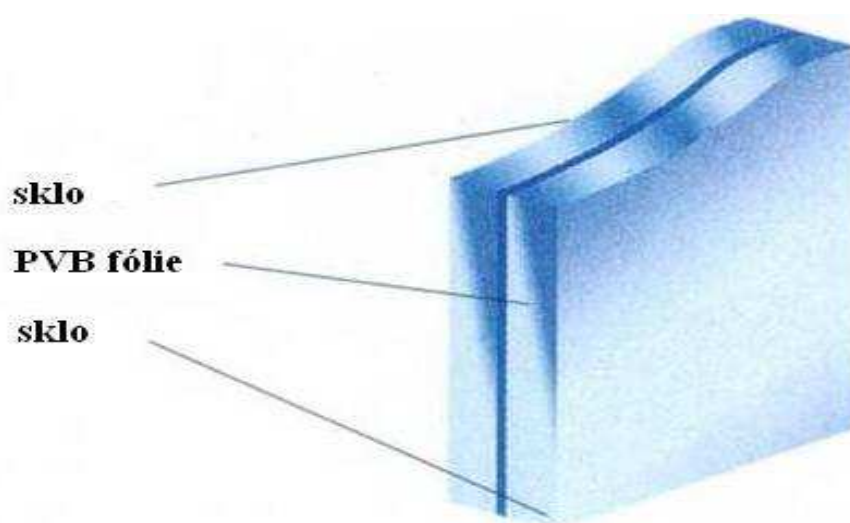
Nejdůležitější sekundární vazbou je vazba vodíková, která vzniká mezi silikátem a hydroxylovou skupinou na polymerním řetězci. Tyto vodíkové můstky se nacházejí v řetězci z důvodu úplně nezreagovaného PVAL s butyraldehydem při samotné výrobě [1, 33].

1.7. Výroba VBS

Vrstvené sklo je vyráběno plošným spojením dvou či více vrstev čirého, barevného nebo reflexního skla s jednou či více vrstvami čiré, barevné nebo neprůhledné PVB fólie [34].

Výrobu vrstvených bezpečnostních skel lze rozdělit do tří kroků. V prvním kroku přípravy se provádí mytí skel, formování a vkládání PVB fólie připravené v požadovaných rozměrech. Druhým krokem je předlisování, kde dochází k prvnímu vzniku adhezivních spojů na rozhraní sklo-PVB, a také k vytlačení vzduchu, který se do laminátu dostal při předchozím vrstvení. Před předlisování se musí nejprve skla předeřhát na požadovanou teplotu v intervalu 90–130 °C. Tlak při předlisování je 0,15–0,2 MPa. Předlisování lze rovněž provést vakuově, či kombinací přtlaku 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 [34].

Posledním krokem 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-PVB v celé ploše laminátu. Malé zbytky vzduchu, které zůstaly mezi skly, jsou při lisování absorbovány fólií a výsledné vrstvené bezpečnostní sklo je v celé ploše dokonale transparentní. Složení VBS je znázorněno na Obrázku 2 [34].



Obr. 2: Schéma složení VBS [35].

2.RECYKLACE PVB A VBS

V posledních několika letech bylo průměrně ročně vyrobeno cca 150 tisíc tun polyvinylbutyralu a každým rokem toto množství narůstá. Při tak velkém množství zpracovaného PVB vzniká i velké množství odpadu a to ať už při výrobě samotného polyvinylbutyralu nebo vrstvených bezpečnostních skel, ale i v podobě PVB fólií, které zůstávají v použitých VBS [35].

2.1. Odpad vznikající přímo při výrobě PVB fólie

Mezi odpad vznikající přímo při výrobě PVB patří fólie, které svým složením neodpovídají kladeným požadavkům a je to zejména z důvodu kontaminace prachovými částicemi, špatně dispergovanými složkami ve fólii, ať už samotným PVB, změkčovadlem, látkami nastavujícími adhezi ke sklu nebo pigmenty. I přesto je tento odpad nejčistší ze všech zmíněných variant. Tento typ odpadu lze přidávat zpět do zpracování, ale jen v takovém množství, aby se zachovaly požadované vlastnosti PVB fólie [35].

Druhý typ tohoto velice čistého odpadu jsou okraje PVB fólie, které se musí odřezávat při výrobě na ploché vytlačovací hlavě. Na okrajích fólie totiž dochází k nadměrné relaxaci a vytváří se tzv. neck in. Tato část vytlačené fólie neodpovídá jakostním normám vzhledem k variabilní tloušťce. Díky velké čistotě lze po podcenění tento typ odpadu vracet zpět do výrobního procesu v jakémkoli množství [35].

Přejezdové role jsou dalším typem výrobního odpadního materiálu. 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 čistým materiálem a mají vhodné uplatnění u výrobců zpracovávajících PVB recyklovat [35].

2.2. Odpad vznikající při výrobě VBS

Při výrobě vrstvených bezpečnostních skel, konkrétně při předlisování, vzniká odpad s názvem trim neboli odřezek. Ten vzniká tak, že se použije větší plocha fólie než je plocha skla, poté se vrstvy zalisují a přesah fólie se odřízne [35].

Důvodem této technologie výroby VBS, kdy se použije větší rozměr fólie, je, 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 [35].

V případě VBS pro automobilový průmysl je množství trimu vznikajícího při výrobě závislé na geometrii vyráběného vrstveného bezpečnostního automobilového skla. Geometrie předních VBS je často nepravidelná a řídí se celkovým designem vozu. Ořez fólie z vrstvených předlaminovaných skel se pohybuje kolem 1–20 cm. 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 1,5-2 tisíc tun odřezků PVB [35].

2.3. Recyklace VBS

S velkým množstvím automobilů, které jen v České republice v roce 2015 poprvé překonal 5 miliónů, roste i množství autovraků, u kterých je povinnost jednotlivé díly demontovat a následně recyklovat. To se týká i předních vrstvených bezpečnostních skel [35].

Obtíže spojené s recyklací VBS vyplývají jak z jeho složení, kdy jsou spojeny dva rozdílné materiály - anorganické sklo a polymerní fáze, tak ze silné vazby mezi těmito dvěma materiály. Dnešními postupy recyklace VBS lze poměrně jednoduše získat čisté sklo, to bývá použito ve sklárnách, jako sklářský kmen. Avšak PVB je silně kontaminován skleněnými střepy a dalšími cizorodými látkami a končí tak nejčastěji na skládkách. Recyklovaný PVB z vrstvených bezpečnostních skel pro opětovné použití na tato skla pro automobilový a stavební průmysl, by musel být jen minimálně znečištěný sklem či jinými přísadami. Rovněž musí být zachovány optické, mechanické a adhezivní vlastnosti panenského PVB [35, 36].

Firmy zabývající se recyklací VBS jsou například: Magna, Shark Solution, Nippon Sheet Glass, Sklopan Liberec, Paté a další. Ve většině případů však tyto firmy produkují jako druhotnou surovinu pouze skleněnou drť, jež se přidává do sklářských kmenů. Jsou ovšem i společnosti, které dokáží vytvořit recyklát PVB fólie o vyšší kvalitě, který je možné použít při výrobě lepidel či laků [35].

K recyklaci VBS lze použít dvou metod separace skla:

- suchý způsob separace skla,
- mokrý způsob separace skla.

Suchý způsob recyklace PVB byl vyvinut firmou ZIPPE Industrielanlage a spočívá v mechanickém stírání skla z fólie. U nás je takto VBS recyklována ve firmě Sklopan Teplice. Touto separací je však produkováno pouze sklo, PVB fólie je natolik znečištěná, že se nedá použít jako druhotná surovina a končí na skládkách [35].

Recyklací PVB mokrým způsobem lze dosáhnout potřebné separace skla z PVB fólie tak, že je produkováno sklo i PVB v dostatečné čistotě. Provádí se ve vodném roztoku hydroxidu sodného, který je se zvyšující se teplotou schopný

narušit vazbu PVB-sklo a zároveň je tento roztok schopný odplavit skleněné střeby a ostatní nečistoty. Při tomto způsobu recyklace působí na PVB po dlouhou dobu vodný roztok, což může zapříčinit změnu mechanických, fyzikálních a chemických vlastností, protože voda působí mezi molekulami PVB jako změkčovadlo [35].

I když je tento způsob recyklace VBS pravděpodobně nejvhodnější s ohledem na čistotu produkovaných druhotných surovin, je zapotřebí jej podrobit studiu tak, aby byl stanoven přesný technologický postup, díky kterému by bylo možno eliminovat výše popsané negativní jevy a navíc omezit další problémy, které mohou vznikat při recyklaci VBS [35]:

- obsah skla v PVB by neměl být po recyklaci vyšší než 0,1 % (tato hodnota byla stanovena empiricky), vyšší obsah skla působí problémy při následném zpracování, je obtížné jej případně odfiltrovat a znehodnocuje tak vyrobenou PVB fólii,
- obsah zbytků tmelů z těsnění skel,
- barevný sluneční pás čelních skel, který by při zpracování znehodnotil optické vlastnosti,
- nedostatečná identifikace použitého PVB ve VBS, neboť při míchání různých druhů PVB dochází ke změně výsledných vlastností.

Produkce PVB fólie, resp. odpadu z vrstvených bezpečnostních skel má v celosvětovém měřítku stoupající charakter a je nutno se zaměřit na možnost její rekuperace tak, aby získaný PVB materiál byl z velké většiny zbaven skla i jiných nečistot a bylo jej možné použít jako materiál pro opětovnou výrobu fólií pro bezpečnostní vrstvená skla [2].

3. NANOKOMPOZITY

3.1. Kompozity a nanokompozity

Kompozitní materiál je heterogenní směs dvou nebo více fází, které mají odlišné fyzikální vlastnosti, a díky tomuto spojení dávají výslednému materiálu nové vlastnosti, jež nemá sama o sobě ani jedna z jeho součástí. U polymerních kompozitů tvoří spojitou fázi vlastní polymerní matrice a nespojitou fází je plnivo. V případě nanokompozitů jsou používána plniva s velikostí částic v jednotkách či desítkách nanometrů, která jsou označována jako nanoplňiva. Velikost částic, složení, morfologie a jejich uspořádání pak definuje výsledné vlastnosti.

Použití nanoplňiv však samo o sobě nezaručuje, že vzniklý materiál lze označit jako nanokompozit, protože pokud není ve výsledném materiálu dosaženo určitého stupně disperze plniva a tím i podmínky o velikosti částic plniva v polymerní matrici, spadá tento materiál mezi kompozity.

3.2. Jílová plniva

Jíl je horninový materiál, který vzniká přeměnami přírodních vyvřelých a usazených minerálů nacházející se v litosféře. Jíly používané jako plniva do plastů patří do třídy silikátů a podtřídy fylosilikátů, které jsou charakteristické vrstevnatou strukturou. Právě vrstevnatá struktura společně s velkým specifickým povrchem a schopností přijímat do své krystalové struktury velké organické molekuly, polymery nebo komplexní ionty jsou důvodem současného zájmu o jílové minerály jako plniva pro polymery.

Tloušťka jednotlivých vrstviček ve vrstvené struktuře jílu se pohybuje kolem jednoho nanometru, proto jsou označovány jako nanoplňiva. Jak už bylo uvedeno v kapitole výše, aby byl i výsledný materiál označen za jílový nanokompozit je nutné dosáhnout dobré distribuce plniva v matrici, tedy zajistit, aby se plnivo co nejlépe rozpadlo na vrstvičky a dosáhlo tak cíleného rozměru jednotek či desítek nanometrů tloušťky. Rovnoměrná distribuce a disperze plniva v matrici je klíčem k zajištění požadovaného zlepšení vlastností, které jsou od polymer/jílového nanokompozitu očekávány [38].

3.3. Struktura jílových nanoplňiv

Jílová nanoplňiva spadající do třídy fylosilikátů mají krystalickou vrstevnatou strukturu. Základními strukturními jednotkami jsou tetraedr (čtyřstěn, v jehož centru se nachází kationt, který je obklopen čtyřmi anionty) a oktaedr (osmistěn, jehož jádro tvoří kationt a anionty jsou umístěny jak v rovině kationtu, tak i nad a pod centrem), které tvoří šestiúhelníkové sítě. Centrálním atomem tetraedru může být Si^{4+} , Al^{3+} nebo Fe^{3+} ; v oktaedru pak Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} nebo Mg^{2+} . Anionty jsou nejčastěji O^{2-} nebo OH^- [39].

Tetraedry a oktaedry se spojují v základní dvojvrství (jedna vrstva tetraedrů SiO_4 a jedna vrstva oktaedrů AlO_6 , tzv. skupina 1:1), nebo v základní trojvrství (jedna vrstva oktaedrů $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ obklopená dvěma vrstvami tetraedrů SiO_4 , tzv. skupina 2:1).

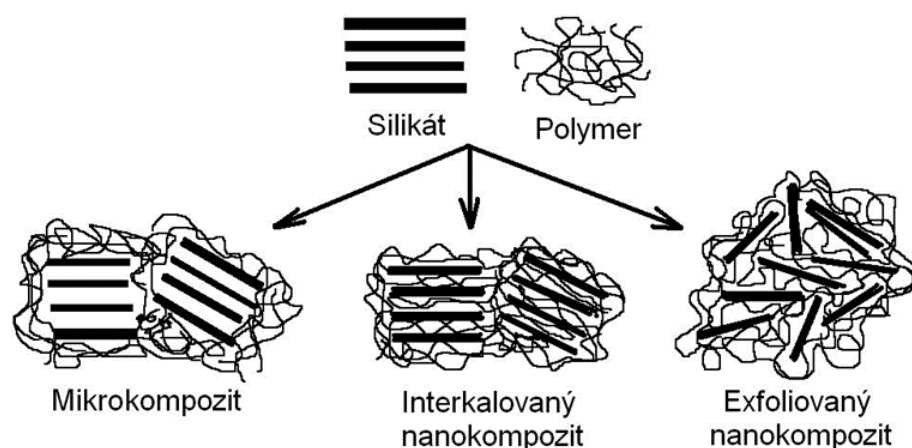
Mezi jednotlivými vrstvami neboli mezivrství se nachází vázaná voda společně s výměnnými kationty Na^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} . Výměnou kationtů (např. za alkylammonium) může dojít k zvětšení mezivrstevní vzdálenosti a upravený jíl je pak vhodnější jako plnivo do polymerů.

Neupravené jíly mají kvůli přirozeně hydrofilní povaze pouze slabou interakci a tím i špatnou dispergaci a adhezi v nepolárních polymerech. Naopak upravené jíly, kterým se také říká organojíly, mají v nižší povrchovou energii a také lepší mísitelnost s polymery, díky čemuž bývá dosaženo jejich lepší disperze v polymerní matici [39].

3.4. Struktura jílových nanokompozitů

Jak už bylo napsáno v kapitolách výše, jako polymerní nanokompozit lze označit pouze kompozit, ve kterém je použito plnivo, jehož alespoň jeden rozměr částice je v jednotkách nebo desítkách nanometrů. U nanokompozitů s vrstevnatými jílovými plnivy jsou rozlišovány tři základní struktury (Obr. 3).

V případě, že nedojde u výsledného materiálu k rozpadu vrstevnaté struktury jílu a k proniknutí polymerních řetězců do mezivrství jílu, jedná se o separaci fází polymeru a jílového plniva. Takový materiál lze pak označit jako mikrokompozit. Pokud dojde k vniknutí jednoho či více natažených řetězců polymeru mezi jednotlivé vrstvy plniva, jedná se o interkalovanou strukturu a materiál již lze označit jako nanokompozit, tato struktura je relativně uspořádaná a pravidelně se v ní střídají vrstvy polymeru a plniva. Pokud interkalace dále pokračuje a dosáhne vysokého stupně, dojde k exfoliaci vrstev jílu, kdy je vrstevnaté plnivo zcela a rovnoměrně rozloženo v polymerní matici v podobě jednotlivých vrstev. Tato struktura může mít orientovaný (vrstvy jílu jsou více či méně v jedné rovině) nebo neuspořádaný charakter (vrstvy jílu jsou rozmístěny náhodně) [39].



Obr. 3: Struktura kompozitů s vrstevnatým jílovým plnivem.

Nejlepší výsledné vlastnosti polymerního nanokompozitu poskytuje exfoliovaná struktura, protože stupeň disperze a distribuce plniva v polymerní matici jsou rovnoměrné. Dosažení vysokého stupně disperze vrstevnatého jílového plniva je důležitým bodem při přípravě polymer/jílových nanokompozitů.

3.5. Vlastnosti jílových nanokompozitů

Velkou předností nanokompozitů při porovnání s konvenčně plněnými polymerními materiály (mikrokompozity) je dosažení vynikajících vlastností s výrazně nižším plněním a to díky silnější interakci mezi polymerní maticí a jílovým plnivem ve srovnání s konvenčně používanými plnivy.

Největšího zlepšení je dosahováno u mechanických vlastností, a to především zvýšením modulu a pevnosti 40, 41. Jílové nanokompozity dosahují při porovnání s polymery plněnými vlákny vyšší tvrdosti a houževnatosti, protože dokáží zpevnit výsledný kompozit ve dvou dimenzích. Tyto materiály mají, díky svojí struktuře, lepší bariérové vlastnosti 42 jako je odolnost proti prostupu plynů a kapalin a vykazují také vyšší odolnost vůči vysokým teplotám a hoření. Dále bylo zaznamenáno například snížení rozpustnosti, zlepšení rozměrové stability nebo zvýšení UV stálosti 43, 44. Přínosem nanoplňiv, při porovnání s klasickými plnivy, je zachování transparentnosti u průhledných materiálů, což je dáno malou velikostí částic plniva při dosažení exfoliované struktury, které minimalizují rozptyl světla.

Na rozdíl od klasických plniv, která bývají dávkována v deseti a více procentech, nanoplňiva postačuje dávkovat většinou do 5 %, to částečně kompenzuje jejich vysokou cenu a zároveň téměř neovlivňuje výslednou hmotnost materiálu. Potřeba nižší koncentrace pro zlepšení vlastností

polymerních nanokompozitů je dána velkým specifickým povrchem jílových nanoplňiv.

3.6. Modifikace jílových nanoplňiv

Při modifikaci jílových plňiv dochází k obměně jejich struktury a tím pádem i změně fyzikálních a chemických vlastností tak, aby bylo zajištěno lepší míchání s polymerní maticí a následně dosažení lepší struktury plňiv v polymeru. Modifikace jílových plňiv je prováděna z těchto důvodů – rozšíření mezivrstevního prostoru mezi vrstvami jílu, zmenšení interakce mezi vrstvami jílu a zlepšení interakce mezi jílem a polymerní maticí.

Modifikace se dělí na chemické a fyzikální, a to z hlediska interakcí mezi vrstvou jílu a modifikující látkou 45-48.

Při chemické interakci neboli roubování jsou na povrch vrstev jílu navázány modifikující molekuly 49.

U fyzikální modifikace rozlišujeme dva způsoby, první z nich ion-výměnná metoda, ta je založená na výměně kationtů obsažených v mezivrství jílu za kationty modifikující látky. Tato modifikace je prováděna ve vodném prostředí a modifikovaný jíl již po vysušení neobsahuje v mezivrství původní kationty. Druhou metodou je ion-dipólová interakce, ta se provádí naopak za sucha a modifikovaný jíl ve svém mezivrství stále obsahuje své původní kationty. Dochází zde k interakci mezi nabitým iontem a molekulou, která obsahuje dipólový moment a parciální lokalizovaný negativní náboj. Touto modifikací dojde k vsunutí malých molekul mezi vrstvy plňiva, které jsou doplněny nebo nahrazeny molekulami polymeru.

3.7. Příprava polymerních nanokompozitů

Jílové polymerní nanokompozity se připravují několika způsoby, výběr metody závisí na použitém polymeru, typu plňiva a požadovaných vlastnostech. Hlavním cílem vlastní přípravy je vždy dosažení co nejlepší disperze nanoplňiv v polymerní maticí.

Málo používanými metodami jsou polymerace „in situ“, příprava z roztoku nebo sol-gel proces 50-52.

Více používaná a pro praxi vhodnější je metoda přípravy polymerních nanokompozitů z taveniny 53-57. Lze ji použít pro jakýkoliv polymer, ať už nepolární polystyrén nebo velmi polární polyamid. Dochází při ní k přímému smíchání plňiva s roztavenou polymerní maticí. V případě, že jsou povrchy obou komponentů dostatečně kompatibilní, polymer vnikne do mezivrstvy jílu a vytvoří interkalovanou nebo až exfoliovanou strukturu. Metoda přípravy z taveniny je environmentálně více vhodná než výše zmíněné metody, protože při ní nejsou potřeba žádná rozpouštědla

4. CÍLE PRÁCE

- V laboratorních podmínkách připravit PVB recyklát z VBS mokrou cestou, která zahrnuje rozdrčení skla, vlastní recyklaci v roztoku hydroxidu sodného a následně ho připravit pro další zpracování a měření. Porovnat mezi sebou různé podmínky recyklace.
- Sledovat vliv přídavku nerecyklované PVB k recyklátu připraveného mokrou cestou.
- Porovnat recykláty připravené suchou a mokrou cestou.
- Připravit PVB s obsahem nanoplniv a vyhodnotit vliv plniv na vlastnosti PVB.
- Shrnout takto získané výsledky a porovnat je s komerčně vyráběným PVB. Případně sledovat, jaké jsou vlastnosti PVB, které vzniklo smícháním více druhů recyklátů.

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1. Materiály

V práci byly postupně použity tyto materiály:

- PVB fólie pod označením Butacite G vyráběná společností DuPont, obsahující 72% PVB + 28% změkčovadla s označením 3GO, což je triethylene glycol di(2-ethylhexoate),
- VBS pod označením 43R-004363-02 od automobilky VW, vyráběné společností HS Laminated
- VBS pod označením 43R-001236 od automobilky Hyundai, vyráběné společností Keumkang Laminateda
- VBS pod označením 48R-000983 od automobilky Škoda, vyráběné společností Thorax
- PVB ve formě granulí získaných suchým způsobem separace skla, vzorky byly připraveny společností Sklopan Liberec
- Nanojíly: Cloisite Na⁺, Cloisite Na⁺ - OTMS, Cloisite Na⁺ - APS a Cloisite 30B

5.2. Metody přípravy

Hnětič

Vzorky byly připravovány v hnětací komůrce na laboratorním hnětiči Branbender Plasti-Corder. Navážka byla 40 g, doba míchání 10 minut, teploty přípravy 100, 130, 160, 190, 220 °C a otáčky 40, 60 a 80 ot./min.

Válcování

Příprava vzorků probíhala na laboratorním dvouválci COLLIN W 100 T, za teploty 90 °C, s rychlostí otáčení válců 5 nebo 10 otáček za minutu, šířka štěrby byla nastavena na 0,3 mm. Doba zpracování byla 10 minut.

Lisování

Destičky byly připravovány na laboratorním lisu v rámečku o rozměrech 125 x 125 mm s tloušťkou 1 mm, při teplotách 100, 130, 160, 190, 220 °C. Navážka byla vždy 19 g a doba lisování 5 minut.

Pro další měření byly destičky připravené za stejných podmínek, ale pouze pro teplotu 130 °C. Výsledná destička měla tloušťku 1,05 mm.

Příprava VBS

PVB fólie musela být nejprve v klimatizačním přístroji při teplotě 40 °C a relativní vlhkosti vzduchu 26 % po dobu tří hodin temperována na výsledný obsah vlhkosti v PVB fólii 0,4-0,5 %. Tyto fólie byly následně navrstveny mezi skla o tloušťce 2,1 mm, pro test bylo použité plavené sklo, u něhož je při výrobě jedna strana v kontaktu se vzduchem a druhá s cínem. Skla byla orientována cínovou stranou nahoru, čímž byla shora fólie v kontaktu se vzduchovou stranou skla a na spodním skle pak se stranou cínovou. Cínová strana skla se zjišťuje pomocí UV lampy, kde cínová strana odráží světlo a vytváří bílou reflexní vrstvu odraženého světla. Tato navrstvená skla o rozměrech 300 x 300 mm byla následně poslána přes tunelový válcový předlis, kde došlo k jejich vyhřátí na 130 °C. Následně byly předlisovány pogumovaným válcem při tlaku 0,4 MPa na stabilní vrstvený produkt. Po ořezání přesahujících okrajů PVB fólie byla tato skla vylisována v autoklávu po dobu 20 minut, teploty 140 °C a tlaku 1,2 MPa. Tím došlo k absorpci zbytkového vzduchu do PVB fólie, zprůhlednění laminátu a vzniku adhezivní vazby mezi polymerem a sklem.

Získání PVB z VBS pomocí roztoku NaOH mokrým recyklačním způsobem

Jako zdroj VBS byla použita přední automobilová skla od různých výrobců laminátových skel pro automobil (viz Kapitola 5.1).

Z VBS byl vyříznut pás skla o šířce cca 120 mm, kde bylo mechanicky narušeno sklo, maximální rozměr stěpů byl cca 7 x 7 mm. Takto předpřipravený vzorek byl upnut do kovové mřížky a delaminován v roztoku NaOH po dobu 60 min při teplotě 70–80 °C. Byl použit roztok NaOH o různých koncentracích, konkrétně 0,5 %, 1 % a 2 %.

Při vlastní recyklaci VBS v roztoku NaOH došlo k výrazné delaminaci stěpů z PVB fólie, zbytek stěpů byl mechanicky setřen po vyjmutí fólie z roztoků NaOH.

PVB fólie byla poté promyta vodou. Sušení probíhalo v sušárně vacucell 55 za přístupu vzduchu po dobu 24 hodin za tlaku 0,1 bar.

Následná homogenizace probíhala na laboratorním dvouválci COLLIN W 100 T při teplotě 90 °C, rychlosti otáčení válců 5 ot./min po dobu 10 minut. Schéma přepracování je patrné na obrázku 4.



Přední automobilové sklo použité pro mokrou recyklaci včetně jeho označení.



Mechanicky narušené VBS.



Mokrý delaminace



PVB fólie upnutá v rámu před a po delaminaci.



Delaminovaná fólie. Na vzorku vpravo je tmavý pruh, který byl pře dalším zpracováním odstraněn.

Obr. 4: Schéma mokré recyklace

Příprava organicky modifikovaného montmorillonitu

Vzorky plniv byly připravené metodou roubování ve směsi etanolu a vody. Cloisite Na⁺ byl nejprve dispergován ve směsi etanolu a vody a po té byly do této směsi zavedeny tři různé typy interkalačních činidel v poměru jílu a silanů – 1 : 0,3, tato směs byla míchána při teplotě 80 °C po dobu 8 hodin. Výsledný produkt byl promyt za použití směsi etanolu a vody, tak aby byl odstraněn zbytkový silan a sušen po dobu 8 hodin při 80 °C. Výsledný produkt byl nakonec podrcen.

5.3. Metody hodnocení

Propustnost pro světlo a index žlutosti

Světelná propustnost neboli transmitance (T) se měří jako procentuální podíl světla, které není neabsorbováno a nerozptýleno vzorkem. Při měření propustnosti pro světlo se porovnává tok záření vstupujícího (Φ_0) s tokem záření prošlým vzorkem (Φ), které je ochuzeno o odražené, absorbované a rozptýlené záření.

Index žlutosti je důležitý z hlediska kontroly degradace materiálu, jako je spálení, znečištění a obecné znehodnocení výrobku světlem vystavením chemikáliím, nebo zpracováním. Stanovuje se pomocí spektrometru podle barevného modelu CIE [37].

Použitým spektrofotometrem byl UltraScan PRO od HunterLab, vybranými veličinami k hodnocení fotodegradace pak index žlutosti (YI) podle normy ASTM E313 a propustnost pro světlo (LT).

Stanovení adheze Pummel testem

Adheze tloukem je empirická metoda, která je založena na tom, kolik skla zůstane na povrchu folie poté, co je podchlazené vrstvené sklo otlučeno na kovové kovadlině kladivem dané hmotnosti o dané síle úderu. Princip metody spočívá v podchlazení vzorků na teplotu -18 °C. Vytemperované vzorky jsou otlučány kladivem přibližné hmotnosti 0,5 kg. Otloukání skla se provádí z obou stran místo vedle místa na rovné kovové podložce, která má na okraji, odkud se vkládá pod kladivo vzorek, výstupek přibližně 5 mm, tak aby byl sklon laminátu při otloukání 5°. Sklo se nesmí dotýkat celou plochou podložky. Po otlučení plochy přibližně 100 cm² se vzorky nechají vytemperovat na pokojovou teplotu, tím se odrosí a jsou srovnány se standardy v rozsahu 0–7 °P.

Hodnocený vzorek i standard se položí na černou podložku a navzájem se srovnávají v různé reflexi denního světla tak, aby se našla stejná plocha uvolněné fólie od skla. Nulová adheze má nulový stupeň Pummel testu a fólie je

hladká, neměla by na sobě mít zůstatky skla. Naopak jedná-li se o maximální adhezi, tedy stupeň Pummel testu roven 7, zůstávají na fólii drobné částičky skla, které není možné mechanicky odstranit. Není vidět žádný lesklý povrch obnažené fólie PVB. Vzorek se pak otočí a znovu se stejným postupem vyhodnotí druhá strana. Toto měření bylo prováděno dle standardů firmy DuPont.

Stanovení obsahu vody v PVB fólii uvnitř VBS

Při měření obsahu vody ve fóliích uvnitř VBS se musí přístroj Pier vždy kalibrovat na standard s obsahem vlhkosti 0,16 % pro nastavení nuly a 0,75 % vody pro nastavení měřicího maxima. Vzorky VBS se vloží do stojánku pod měřicí hlavu, kde dopadá infračervený paprsek v úhlu 60°. Toto měření bylo prováděno dle standardů firmy DuPont.

Mechanické vlastnosti – tahová zkouška

Tahová zkouška patří mezi nejstarší, nejzákladnější a nejčastěji užívaná zkoušky k hodnocení pevnosti materiálu. Při tahové zkoušce dochází k deformaci jednosměrným tahem silou, která působí na zkušební těleso do doby, než nastane destrukce materiálu – přetržení.

Tahové zkoušky byly prováděny na trhacím stroji T 200, ALPHA TECHNOLOGIES, dle normy ISO 527-2/1A/X. Rychlost posuvu byla 500 mm/min a počáteční vzdálenost čelistí 20 mm. Vzorky byly připraveny vyseknutím oboustranných lopatek z vylišovaných destiček o tloušťce 1 mm.

Stanovení obsahu skla v PVB

Obsah skla byl stanoven spalováním v muflové peci Nabertherm L3/11/C3 při teplotě 600 °C, která je dostatečná pro rozklad PVB a stanovení popelovin společně se zbytkem skla. Spalování probíhalo po dobu 15 minut. Výsledný obsah skla byl vypočten jako rozdíl průměrných hodnot hmotností zbytků vzorků po spálení.

Tvrdoost – Shore D

Principem této metody je vtlačování zkušebního tupého hrotu do testovaného vzorku za předem daných podmínek. Měření je odpor proti vtlačení, který se udává hloubkou vniku hrotu do tělesa při konstantní síle vtlačování. Tvrdoost materiálu se odvíjí od jeho viskoelastických vlastností a modulu pružnosti.

Tvrdoost byla měřena dle normy ČSN EN ISO 868 na tvrdoměru HHP 2001 od firmy BAREISS Shore D se zkušebním stojanem BS 61, se zatížením 37,5 N, hodnota tvrdosti Shore D byla odečítána po 1 a 15 s.

Rázová houževnatost

Zkouška rázové houževnatosti patří do skupiny dynamických jednorázových zkoušek, během nichž dochází k destrukci (porušení) vzorku rázem, a to prostřednictvím síly koncentrované do velmi krátké doby. Metoda rázové houževnatosti určuje množství energie absorbované materiálem během přetržení vzorku. Energie potřebná k přetržení vzorku je zajišťována prostřednictvím kyvadlového kladiva.

Rázová houževnatost tahem byla měřena na instrumentovaném rázovém kladivu ZWIK 5113 dle normy ČSN EN ISO 8256 ve znění Plasty – Stanovení rázové houževnatosti v tahu.

Rentgenová difrakce (XRD)

Rentgenová difrakce patří do skupiny nedestruktivních metod používaných k charakteristice chemického složení a struktury materiálu. U polymerních nanokompozitů je používána nejčastěji metoda rozptylu rentgenového záření v nízkých úhlech (metoda SAXS), typický rozsah je do úhlu 10° Theta. Vrstevnatá jílová nanoplňiva a materiály je obsahující v tomto rozsahu vykazují píky, které charakterizují jejich strukturu. Konkrétně pravidelnost uložení vrstev a mezivrstevnou vzdálenost, kterou lze vypočítat dle Braggova zákona – vztahu vyjadřujícího difrakci rentgenových paprsků na pravidelných strukturních rovinách vzdálených navzájem o určitou délku, tedy vrstvách jílového nanoplňiva.

Spektra rentgenové difrakce byla pořízena na přístroji PANalytical X'Pert PRO – difraktometru se zdrojem $\text{CuK}\alpha$ o vlnové délce $\lambda = 0,1540$ nm a výkonu 1,2 kW.

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Jedná se o specifickou optickou metodu umožňující pozorování velmi tenkých preparátů při vysokém rozlišení a zvětšení. Obraz je zajištěn proudem elektronů, které procházejí vzorkem do detektoru.

Vzorky pro zkoumání byly připraveny nařezáním materiálu materiálu o teplotě -70°C na mikrotomu Leica cryo-ultramicroton o teplotě nože -45°C . Snímky pak byly pořízeny na transmisním elektronovém mikroskopu JEM 200CX.

6. Hlavní výsledky

6.1. Vliv přepracování PVB na jeho optické a mechanické vlastnosti

Jak už bylo konstatováno v teoretické části práce, PVB je díky svému složení citlivý k termo-smykové degradaci řetězců, která se mimo jiné projevuje změnou optických vlastností, zejména nárůstem indexu žlutosti.

Pro další přepracování PVB za laboratorních podmínek v hnětiči jsou nejvhodnější podmínky 130 °C, při niž došlo k nejmenší změně optických vlastností. Rovněž bylo potvrzeno, že PVB příliš nemění své optické vlastnosti, pokud je namáhán pouze tepelně bez smykového namáhání.

Při měření bylo zjištěno, že mechanické vlastnosti jsou více závislé na rychlosti přepracování než na zpracovatelské teplotě. V případě termo-smykového namáhání je patrný nejmenší pokles při teplotách do 190 °C při otáčkách 40 ot./min., což potvrzuje teoretický předpoklad, že PVB je při jeho přepracování náchylné na zkracování řetězců, které může negativně ovlivnit mechanické vlastnosti.

6.2. Vliv vyššího obsahu vlhkosti v PVB na optické vlastnosti při jeho přepracování

PVB patří mezi hydoskopické polymery, proto byl sledován vliv vyššího obsahu vlhkosti při jeho přepracování na výsledné vlastnosti. Vyšší obsah vlhkosti může v PVB působit jako další změkčovadlo, které sníží namáhání při přepracování, ale naopak může urychlovat chemickou degradaci, zejména při přepracování za vyšších teplot. Pro stanovení vlivu na optické a mechanické vlastnosti byl připraven vzorek *mokrého* PVB s obsahem 8 hmot. % vody.

Obecně lze konstatovat, že vyšší obsah vody v PVB při jeho přepracování zhoršuje optické vlastnosti, z čehož lze usuzovat, že vyšší obsah vody má za následek urychlení termo-oxidační degradace PVB.

Naopak pro měření napětí při přetržení a tažnosti je patrné, že při vyšším obsahu vody v PVB před jeho přepracováním je pokles napětí při přetržení výrazně menší, než je tomu u PVB se standardním obsahem vody. Menšího poklesu mechanických vlastností u *mokrého* PVB ve srovnání se standardním PVB bylo pravděpodobně dosaženo, protože zde fungovala voda jako další změkčovadlo a usnadnila tím jeho další přepracování. Teno výsledek potvrzuje teoretický předpoklad, že PVB je při přepracování náchylný na zkracování řetězců.

I když vyšší obsah vody v PVB snižuje mechanickou degradaci PVB při přepracování, tento přídavek vody naopak urychluje termo-oxidační degradaci, která má za následek zhoršení optických vlastností.

6.3. Vliv termo-smykového namáhání na adhezi PVB ke sklu

Vedle optických vlastností je u PVB další velmi důležitou vlastností adheze ke sklu. Tento parametr je sledován při výrobě fólie a ovlivňuje jej velké množství parametrů, jako je obsah funkčních skupin, obsah vlhkosti, přídavek přísad ovlivňujících přilnavost (hořčíkové kationty a jiné). Komerční PVB fólie jsou vyráběny s požadovanou adhezí danou následnou aplikací.

Při přepracování PVB v laboratorních podmínkách docházelo jen k malým změnám adheze PVB ke sklu a naměřené rozdíly jsou v některých případech způsobeny spíše různým obsahem vlhkosti ve vzorcích PVB, popřípadě chybnou přípravou vzorku či odečtením výsledku adheze ke sklu.

Dílní výsledky kapitol 6.1, 6.2 a 6.3 byly prezentovány na následujících konferencích:

1. Pištěk D., Stanovení odolnosti měkčeného PVB proti degradaci při jeho zpracování. Polyméry 2008 : V. Slovensko-Česká konferencia. Slovensko. (2008) *ISBN:: 978-80-968433-5-0*
2. Pištěk D., Měřínská D., Tupý M., The influence of PVB degradation on the change of optical properties. Polymer Processing Society, Europe/Africa Regional Meeting. Larnaka, Kypr (2009)
3. Měřínská, D., Tupý, M., Kašpárková, V., Popelková, J., Zvoníček, J., Pištěk, D., Svoboda, P., Degradation of plasticized PVB during reprocessing by kneading. *Macromolecular Symposia 286 (1), 2009, pp. 107-115, ISSN: 1022-1360*

6.4. Vliv recyklace VBS pomocí roztoku NaOH na výsledné vlastnosti PVB

Při přepracování PVB pomocí roztoku NaOH, mokrou cestou je PVB namáháno velkým množstvím vlivů a může dojít ke změně jeho vlastností. Zároveň je nutné sledovat vlastnosti recyklátu, které by zabránily jeho dalšímu zpracování, nebo ještě více zhoršovaly výsledné vlastnosti PVB fólie.

V této části práce byl sledován vliv obsahu NaOH v recyklační lázni na výsledné vlastnosti recyklované PVB fólie. VBS bylo recyklováno v roztocích o koncentraci NaOH 0,5 %, 1 % a 2 %. Mokrý cesta recyklace byla testována i bez obsahu NaOH, v tomto případě však nedocházelo k delaminaci skla z PVB fólie.

Po recyklaci VBS v roztoku NaOH zůstane v získané fólii sklo ve formě malých střípků, které nebyly vlastní recyklací odstraněny. Sklo zbylé v recyklátu může ovlivnit možnost jeho přepracování a vlastnosti výsledné PVB fólie. Empiricky stanovenou hodnotou, kdy je možné PVB ještě přepracovat, je maximální obsah skla 0,1 hmot. %.

Obsah skla v PVB po recyklaci mokrou cestou ani v jednom případě výrazně nepřekročil hodnotu 0,1 %. Nižší obsah skla vykazovaly vzorky delaminované v roztoku s nižší koncentrací NaOH.

Všechny vzorky připravené mokrou recyklací mají velmi podobnou propustnost pro světlo a rozdíl je méně než 1 %. V případě vzorků delaminovaných fólií má nejvyšší propustnost pro světlo vzorek, který byl recyklován v roztoku 0,5 % NaOH.

U delaminovaných fólií byla naměřena nejnižší hodnota indexu žlutosti u roztoku recyklovaného v 0,5 % NaOH. Ve všech případech měl recyklovaný PVB vyšší index žlutosti než komerčně vyráběný PVB.

Hodnota napětí při přetržení nevykazuje závislost na koncentraci roztoku hydroxidu sodného použitého pro recyklaci, stejně jako tomu bylo v případě optických vlastností. Ve všech případech vzorků z delaminované fólie bylo napětí při přetržení nižší než je tomu u komerčního PVB. Stejný trend, jako napětí při přetržení, vykazuje i tažnost.

Pro recyklaci mokrou cestou je dostačující i nízká koncentrace NaOH v roztoku, která má menší vliv na výsledný recyklát a je rovněž i ekonomicky příznivější.

Dílní výsledky kapitoly 6.4 byly prezentovány na následující konferenci:

Pištek D., Měřínská D., Tupý M.; The influence of plasticizers on mechanical and optical properties of recycled PVB; *The 4th WSEAS International Conference on Materials Science MATERIALS '11*; Catania, Sicily, Italy; 2011. ISBN: 978-1-61804-046-6.

6.5. Vliv míchání recyklátů na výsledné vlastnosti PVB

Delaminovaná PVB fólie byla získána z použitých automobilových předních skel od různých výrobců laminátových skel a přepracována mokrou cestou recyklace v 1% roztoku NaOH v laboratoři. Vedle toho byl testován i vzorek PVB ve formě granulí, který byl získán suchou cestou mechanickým stíráním skla z PVB fólie a následně přetlačován přes síto, tak aby se odstranilo znečištění ve formě střeptů skla. Tento vzorek byl připraven ve firmě Sklopan Liberec.

Obsah skla byl opět získán pomocí metody spalování vzorků PVB fólie přímo po její delaminaci v muflové peci. Stanovení obsahu skla bylo provedeno i ve vzorku připraveném suchou delaminací PVB fólie.

Obsah skla v PVB delaminovaných fóliích mokrou cestou se pohyboval pod hodnotou 0,1 % a jednotlivé hodnoty se od sebe příliš neliší. Výrazně vyšší obsah skla je však u vzorku, kde byla fólie delaminována suchou cestou, hodnota se u tohoto vzorku přiblížila 1 % nečistot.

Výsledný vysoký obsah skla znemožňuje standardní přepracování takto připraveného vzorku na PVB fólii, protože přesahuje empiricky stanovenou hodnotu skla 0,1 %. Případná další filtrace skla z taveniny tohoto vzorku by vlivem dalšího tepelného a mechanického namáhání ještě více zhoršila vlastnosti výsledné PVB fólie.

Jakýkoliv přídavek nebo míchání recyklátů připravených v roztoku NaOH má negativní vliv na optické vlastnosti výsledného vzorku. Zcela odlišný trend vykazují vzorky připravené mechanickým stíráním skla. V případě tohoto recyklátu má nejhůrší optické vlastnosti 100% recyklát a se vzrůstajícím obsahem komerčního PVB se propustnost pro světlo výrazně zlepšuje. Tento výsledek je ovlivněn znečištěním a vyšším obsahem skla, jež tento recyklát připravený suchou cestou obsahoval. Nicméně optické vlastnosti vzorku připraveného suchou recyklací byly i po přídavku komerčního PVB velmi špatné.

V případě vzorků připravených smícháním recyklátů získaných mokrou cestou s komerčním PVB bylo dosaženo nárůstu tvrdosti Shore D. Důvodem může být, že při míchání jednotlivých měkčených PVB z různých zdrojů dochází vlivem smíchání dvou odlišných změkčovadel k částečné ztrátě jejich změkčujícího efektu a tím pádem k nárůstu hodnot tvrdosti Shore D. Odlišný trend chování je opět patrný u vzorku připraveného suchou cestou recyklace, který vykazuje ve srovnání s ostatními recykláty vysokou tvrdost Shore D a na rozdíl od vzorků připravených mokrou recyklací jeho tvrdost Shore D s přídavkem komerčního PVB mírně klesá. To může být způsobeno nižším obsahem změkčovadla v tomto recyklátu. Jak už bylo napsáno, tento materiál obsahoval nejvíce nečistot a zbytků skla, tyto nečistoty mohly působit jako plnivo a dále zvýšit tvrdost tohoto vzorku.

Obecně má přídavek nerecyklovaného materiálu k recyklátu za úkol zlepšit jeho mechanické vlastnosti, které mohly být ovlivněny vlastní recyklací. Vzorky získané recyklací z VBS vykazovaly nižší mechanické vlastnosti, než komerční polymer Butacite G.

Při porovnání mechanických tahových vlastností lze konstatovat, že při přídavku komerčního PVB k recyklátům došlo k zlepšení mechanických vlastností a nedocházelo k nekompatibilitě jednotlivých PVB, která by měla vliv na mechanické vlastnosti. Výsledné mechanické vlastnosti ovlivňoval i pravděpodobné snížení účinku změkčovadla, ke kterému mohlo při míchání dojít.

Výsledky kapitoly 6.5. jsou zpracované ve formě manuskriptu pro impaktovaný časopis:

Pištěk D., Měřínská D., Tesaříková A.; The influence of mixing recycled and virgin PVB on mechanical and optical properties of PVB

6.6. Vliv nanoplňiva na výsledné vlastnosti PVB

Jak bylo popsáno v kapitolách výše při dalším zpracování PVB u něj může dojít ke zhoršení mechanických vlastností. V případě použití jílových nanoplňiv v plastech byl pozorován jejich vliv na zvýšení mechanických vlastností výsledného kompozitu.

PVB nanokompozity byly připravovány dvěma odlišnými zpracovatelskými technologiemi a výsledné vlastnosti byly porovnány mezi sebou. Pro přípravu byl použit Brabender s hnětací komorou. Vedle toho byly vzorky připraveny i na dvouválci Collin W100T.

XRD spektra naznačují, že připravené vzorky mají interkalovanou až exfoliovanou strukturu. Zcela exfoliovanou strukturu nanoplňiv však nepotvrzují TEM snímky, ze kterých je patrné, že došlo k dobré disperzi a rozpadu plniva, ale disperze není dostatečně rovnoměrná. Porovnání snímků z TEM analýzy naznačuje, že k lepší disperzi došlo při zpracování vzorků na Brabenderu, protože agregáty plniv jsou v případě Brabenderu menší a méně časté.

Výrobní způsob přípravy kompozitů měl výrazný vliv na výsledné hodnoty mechanické vlastnosti. Při zpracování vzorků na Brabenderu došlo ve všech případech k navýšení měřené hodnoty, naopak při zpracování vzorků na dvouválci došlo k navýšení jen ve dvou případech a v ostatních byly naměřeny nižší hodnoty, než tomu bylo u neplněného PVB. V případě vzorků zpracovávaných v hnětací komoře na Brabenderu docházelo ve většině případů k největšímu nárůstu pro vyšší hodnoty plnění nanoplňivem.

Vzhledem k použití PVB jako fólií VBS je žádoucí, aby přidáním plniv došlo k co nejmenší změně optických vlastností. Právě proto byla zvolena jílová

nanoplniva, která mají v polymerech při dobré disperzi a dispergaci rozměry v jednotkách či desítkách nanometrů. Rozpad plniva a jeho dobrá distribuce však není zaručena a není tak zaručeno ani to, že použití nanoplniv nebude mít negativní vliv na výsledné optické vlastnosti.

Propustnost pro světlo už nevykazuje tak výrazný rozdíl mezi zpracovatelskými technologiemi, jako tomu bylo u tahových mechanických vlastností. I zde je ale závislost na způsobu přípravy PVB nanokompozitů patrná, protože téměř ve všech případech bylo dosaženo vyšší propustnosti pro světlo u nanokompozitů připravených u vzorků připravených na dvouválci. Pro všechna plniva je patrná závislost propustnosti pro světlo na procentu plnění, kdy s vyšším obsahem nanoplniva propustnost pro světlo klesá.

Výraznější vliv přepracování je patrný na změně indexu žlutosti. Stejně jako v případě propustnosti pro světlo je patrný vliv nárůstu objemu plniva v PVB na zhoršující se mechanické vlastnosti.

Dílní výsledky kapitoly 6.6. byly prezentovány na následujících konferencích:

1. Pistek D., Merinska D., Dujkova Z. and Tupy M., The mechanical and optical properties of the PVB nanocomposites with modified nanofiller. Advances in Sensors, Signals and Materials The 3rd WSEAS International Conference on Materials Science MATERIALS '10, Faro, Portugal, 2010, pp. 26-29. ISBN: 978-960-474-286-6
2. Pištěk D., Dujková Z., Tupý M., a Měřínská D., The light transmission of the PVB nanocomposites with modified nanofillers. Konference Plastko 10. Zlín, ČR (2010) ISBN: 978-80-7318-909-9

Konečné výsledky jsou pak zpracovány v článku pro impaktovaný časopis, který je v současné době ve formě manuskriptu:

Pištěk D., Měřínská D., Tesaříková A.; Influence of processing technique on morphology, optical and mechanical properties of PVB nanocomposites;
Journal: Polymer Testing

7. PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI

Tato práce navazuje na předešlé práce, které byly vypracovány na Univerzitě Tomáše Bati, kde začalo být pracováno s možností recyklace polyvinylbutyralu z laminátových bezpečnostních skel mokrou cestou. Tato možnost recyklace, která by vedle možnosti získat z VBS sklo, mohla přinést i možnost získání PVB s vlastnostmi které jsou vhodné pro její další přepracování, není dle dostupných publikací a vědeckých článků průmyslově využívána a ani studována.

Výzkum v předložené práci se zaměřil na nastavení podmínek samotné recyklace, vliv obsahu hydroxidu sodného na výsledné vlastnosti recyklátu a tím stanovení jeho optimálního obsahu. V práci byly porovnávány recykláty získané různou cestou recyklace a byl studován vliv míchání recyklátu PVB s dalším PVB na výsledné vlastnosti. Dále byl studován vliv přísady nanoplňiv na výsledné vlastnosti PVB, který zatím není v odborné literatuře a publikacích téměř vůbec popsán.

Již provedený výzkum dává velké množství dat pro otestování této recyklace v průmyslu a vyhodnocení ekonomické návratnosti.

ZÁVĚR

Teoretická část této práce se zaměřuje na polyvinylbutyral, jeho vlastnosti a aplikaci v průmyslu, a hlavně pak na jeho aplikaci v bezpečnostních vrstvených sklech (VBS). Největší důraz je kladen na popis degradace při namáhání a na možné způsoby recyklace, zejména PVB z automobilových skel. Nastavení podmínek recyklace PVB z automobilových bezpečnostních skel tak, aby byl výsledný recyklát přepracovatelný a výsledná PVB fólie měla potřebné parametry pro její aplikaci do VBS je vedle ekonomického hlediska klíčovým faktorem pro aplikaci této recyklace v průmyslu.

Samotné přepracování měkčeného PVB plastikářskými technologiemi musí být dobře nastavené, protože PVB je náchylné k rychlé ztrátě svých vlastností kvůli degradacím ke kterým dochází vlivem mechanického namáhání, přítomnosti vzduchu, zvýšené teploty a jiných faktorů. Měření potvrdila poměrně dobrou tepelnou stálost měkčeného PVB, pokud je namáhán jen zvýšenou teplotou bez přístupu vzduchu a mechanického namáhání, měřené optické a mechanické vlastnosti ukázaly větší pokles indexu žlutosti až při teplotě 220 °C. V případě, že byl PVB při přepracování namáhán i smykově, byly optické vlastnosti výrazně závislé na teplotě zpracování a v případě napětí při přetržení byl daleko více než vliv teploty patrný vliv rychlosti přepracování. Pro přepracování PVB jsou tedy z pohledu ztráty jeho vlastností více vhodné nižší rychlosti a teploty přepracování, nicméně příliš nízké hodnoty měly za následek výrazné zhoršení výsledných vlastností. Pro hnětení měkčeného PVB za laboratorních podmínek byly optimální teploty 130 až 160 °C a rychlost 40 otáček za minutu. Tyto výsledky potvrzují závěry z teorie, že PVB je náchylné k termo-oxidační degradaci a zkracování řetězců. Naopak zvolené přepracování PVB nemělo žádný vliv na pokles adheze ke sklu, u přepracovaných vzorků došlo spíše k nárůstu adheze ke sklu.

V práci byl zkoumán i vyšší obsah vody v PVB před přepracováním na výsledné vlastnosti. Při přepracování tohoto mokrého PVB bylo zjištěno, že vyšší obsah vody působí jako další změkčovadlo a tím usnadňuje jeho přepracovatelnost, to mělo pozitivní vliv na menší pokles zkoumaných mechanických vlastností. Ale na druhou stranu vyšší obsah vody pravděpodobně urychloval v PVB termo-oxidační degradaci, což mělo za následek výrazné zhoršení optických vlastností výsledných vzorků.

Při zkoumání vlivu koncentrace NaOH na vlastnosti získaného PVB recyklátu bylo zjištěno, že pro mokrou recyklaci je dostačující i nízký obsah hydroxidu sodného ve vodní lázni. Při testech v laboratoři produkovala i lázeň s obsahem 0,5 % NaOH recyklát s obsahem skla pod 0,1 %, což je empiricky stanovené množství skla, které nezhoršuje přepracovatelnost recyklátu na fólii. Lázeň s nejnižším obsahem NaOH produkovala recyklát, u kterého došlo k nejnižšímu poklesu optických vlastností. Nízké koncentrace NaOH je tedy přínosem jak pro vlastnosti

získaného recyklátu, tak pro ekonomiku a životní prostředí. Pokud však byla použita lázeň bez obsahu NaOH, vzniklý recyklát byl dále nepřepracovatelný, protože nedošlo k delaminaci střeptů skla. Po recyklaci mokrou cestou a před dalším zpracováním recyklátu je nezbytné PVB materiál vysušit na obvyklý obsah vody (0,5 %).

Další část výzkumu se věnovala testování vlivu míchání recyklátů mezi sebou a přimíchání nerecyklovaného komerčního PVB k recyklátu. Přestože je každé automobilové bezpečnostní sklo označeno výrobcem a číslem identifikujícím toto bezpečnostní sklo, ukázalo se jako velmi problematické zjistit bližší informace o použité PVB fólii přímo od výrobce VBS. Proto byl sledován vliv míchání PVB z různých zdrojů. Bylo zjištěno, že přídavek nerecyklovaného PVB k recyklátu získanému mokrou cestou měl spíše pozitivní vliv na mechanické vlastnosti, ale vlivem míchání různých PVB s různými změkčovadly docházelo k velkému nárůstu indexu žlutosti. Z tohoto pohledu, se jako více přijatelná varianta jeví ta, kdy by byly mezi sebou míchány jen recykláty podobných typů původní PVB fólie a změkčovadel. Napomoci tomu by mohl i fakt, že velkých výrobců měkčené PVB fólie, stejně tak jako změkčovadel, je poměrně malé množství.

V této práci byl zaznamenán i velký vliv způsobu recyklace na výsledné vlastnosti získaného recyklátu. V případě recyklátu připraveného suchou cestou recyklace byl zjištěn vysoký obsah skla a dalších nečistot. S výjimkou tahové rázové houževnatosti pak přídavek komerčního PVB zlepšoval vlastnosti toho recyklátu. Nicméně z důvodu špatných počátečních vlastností a vysokého obsahu nečistot se, na rozdíl od recyklátu získaného suchou cestou, recyklát připravený suchým delaminováním PVB fólie nejevil jako vhodný pro další zpracování.

V poslední části práce byl sledován vliv přídavku nanoplňiva ke komerční PVB fólii. U vzorků připravených hnětením na Brabenderu byl zaznamenán nárůst měřených mechanických vlastností vlivem přídavku nanoplňiva. Sledované mechanické vlastnosti se ve většině případů zlepšovaly s rostoucí koncentrací plniva v PVB matrici. Naopak přídavek nanoplňiva měl výrazný vliv na výsledné optické vlastnosti, což bylo pravděpodobně způsobeno tím, že nebylo dosaženo zcela exfoliované struktury nanoplňiva v PVB matrici. Menší pokles optických vlastností byl zaznamenán u vzorků připravených na dvouválcí. Vysoká cena nanoplňiva a zhoršení optických vlastností nanokompozitů, i přes zlepšení mechanických vlastností zatím nepřináší přínos pro jejich praktické využití při recyklaci PVB.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] J. Svoboda. Studium vlastností polyvinylbutyralových fólií. Kandidátská disertační práce. FT, VUT v Brně (1987)
- [2] A.K. Dhaliwal, J.N. Hay. *Thermochimica Acta* 391, 245–255 (2002).
- [3] N. Platzer, *Mod. Plast.* 28, 142 (June 1951).
- [4] Ger. Pats. 480,866 (July 20, 1924) and 507,962 (Apr. 30, 1927), W. O. Herrmann and W. Haehnel (both to Consortium fur Electrochemische Industrie).
- [5] H. F. Mark. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley-Interscience; 3 edition (2004) ISBN: 0471275077
- [6] U.S. Pat. 2,496,480 (Feb. 7, 1950), E. Lavin, A. T. Marinaro, and W. R. Richard (to Shawinigan Resins Corp.).
- [7] *Chem. Eng. (N.Y.)* 61, 122,123, 346–349 (Feb. 1954).
- [8] U.S. Pats. 2,400,957 (May 28, 1946), and 2,422,754 (June 24, 1947), G. S. Stamatoff (both to E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).
- [9] R. D. Dunlop, FIAT Final Report No. 1109, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1947.
- [10] U.S. Pat. 3,153,009 (Oct. 13, 1964), L. H. Rombach (to E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).
- [11] U.S. Pat. 2,258,410 (Oct. 7, 1941), J. Dahle (to Monsanto Chemical Co.).
- [12] U.S. Pats. 2,282,026 (May 5, 1942), B. C. Bren, J. H. Hopkins, and G. H. Wilder; 2,282,057 (May 5, 1942), J. H. Hopkins and G. H. Wilder (both to E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).
- [13] Jpn. Kokai 58,067,701 (Apr. 22, 1983), 57,195,706 (Dec. 1, 1982), and 57,030,706 (Feb. 19, 1982), S. Nomura, M. Miyagawa, and K. Asahina (all to Sekisui Chemical Co. Ltd.).
- [14] U.S. Pats. 4,902,464 (Feb. 20, 1990), 4,874,814 (Oct. 17, 1989), 4,814,529 (Mar. 21, 1989), and 4,654,179 (Mar. 31, 1987), G. E. Cartier and P. H. Farmer (all to Monsanto Co.).
- [15] W. K. Johnson, G. Humphries, and K. Sakota, *CEH Product Review, Polyvinyl Butyral*, SRI International, Menlo Park, Calif., (Nov. 1999).
- [16] J. Mleziva, J. Šňupárek, *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*, 2. vydání. Praha, Sobottáles, 2000, ISBN 80-85920-7
- [17] U.S. Pats. 2,162,678 (June 13, 1939) and 2,162,680 (June 13, 1939), H. F. Robertson (both to Carbide and Carbon Chemicals Corp.).
- [18] *Butvar Polyvinyl Butyral Properties & Uses*, On-line Technical Bulletin 2008084D, Solutia, Inc., St. Louis, Mo., 1999.
- [19] *Pioloform B Polyvinyl Butyrals*, Technical Bulletin 5567E, Wacker Polymer Systems, Burghausen, Germany, Jan. 2001.
- [20] L. C. K. Liao, C. K. Thomas, and D. S. Viswanath, *Polym. Eng. Sci.* 36, 2589 (1996).

- [21] Ivanov V. B., Zavodchikova, A. A., Popova, E. I., Lazareva, O. L., Accelerated testing of thermo-oxidative degradation of polyvinyl butyral, *Thermochimica acta*, Volume: 589, Pages: 70-75 (Aug 2014)
- [22] H. C. Beachell, P. Fotis, and J. Hucks, *J. Polym. Sci.* 7, 353 (1951).
- [23] L. C. K. Liao, C. K. Thomas, and D. S. Viswanath, *Appl. Spectrosc.* 50, 1058 (1996).
- [24] R. H. Fariss, *CHEMTECH* 23, 38 (Sept. 1993).
- [25] Fathollahi M., Behnejad H., Shadman M., Non-Isothermal Degradation Kinetics of High Energy Protons Irradiated Polyvinyl Butyral, *Physical chemistry research*, Volume: 3, Issue: 3, Pages: 219-230 (2015)
- [26] R. A. Esposito and G. E. Freeman, in Proceedings of the 2002 SAE International Body Engineering Conference and Automotive and Transportation Technology Conference, Paris, France, July 2002, Paper 2002-01-1993.
- [27] Structural Performance of Laminated Architectural Glass, Technical Bulletin 2458043A, Solutia, Inc., St. Louis, Mo., 1999.
- [28] Security Glazing Design Guide, Technical Bulletin 2458104B, Solutia, Inc., St. Louis, Mo., 1999.
- [29] Vanceva™ Advanced Solutions for Glass, Technical Bulletin 2459766, Solutia, Inc., St. Louis, Mo., 2002.
- [30] A. A. Tracton. Coatings Technology Handbook, Third Edition. Taylor & Francis (2005) ISBN:1574446495
- [31] U.S. Pat. 6,221,496 (Apr. 24, 2001), Y. Mori (to 3M Co.).
- [32] U.S. Pat. 3,951,882 (Apr. 20, 1976), A. H. Markhart and D. R. Cahill (to Monsanto Co.).
- [33] D. Měřínská, M. Tupý, J. Popelková, D. Pištěk. Description of degradation influence on the plasticized PVB during its re-working by kneading, IVTH International Conference on Times of Polymers (top) and Composites, Book series: AIP Conference Proceedings, č. 1042, str. 327 – 329, 2008
- [34] J. S. Amstock. Handbook of glass in construction. McGraw-Hill Companies (1997) ISBN 0-07-001619-4
- [35] M. Tupý, J. Zvoníček, D. Měřínská, Problematika recyklace PVB fólie určené pro bezpečnostní skla, FT UTB ve Zlíně, Plasty a kaučuk (2008)
- [36] Swain B., Park J. R., Recycling of waste automotive laminated glass and valorization of polyvinyl butyral through mechanochemical separation, *Environmental research*, Vol.: 142, Pages: 615-623, Oct. 2015
- [37] Basics of UV-Visible Spectroscopy, [online], [cit. 10. 8. 2011] dostupné z: <http://cnx.org/content/m34525/latest/>
- [38] Haider S., Kausar A., Muhammad B., Overview of Various Sorts of Polymer Nanocomposite Reinforced with Layered Silicate, *Polymer-plastic technology and engineering*, Vol.: 55, Issue: 7, Pages: 723-743, 2016

- [39] Weiss Zdeněk, Kužvar Miloš, Jílové minerály, učebnice pro vysoké školy, Karolinum, 2007, ISBN: 80-246-0868-5
- [40] La Mantia F. P., Ceraulo M., Mistretta M. C., Effect of Elongational Flow and Polarity of Organomodified Clay on Morphology and Mechanical Properties of a PLA Based Nanobiocomposite, *International polymer procesing*, Vol.: 31, Issue: 5, Pages: 541-547 (Nov. 2016)
- [41] Devi, K. S., Ponnamma D., Causin V., Enhanced morphology and mechanical characteristics of clay/styrene butadiene rubber nanocomposites, *Applied clay science*, Vol.: 114, Pages: 568-576, (Sep. 2015)
- [42] Li Q., Bi, D., Chen G., Gas Barrier and Biodegradable Properties of Poly(L-lactide) Nanocomposites Compounded with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Grafted Organic Montmorillonite, *Journal of polymers and the environment*, Vol.: 22, Issue: 4, Pages: 471-478 (Dec. 2014)
- [43] Majka T., Leszczynska A., Kandola B., Modification of organo-montmorillonite with disodium H-phosphonate to develop flame retarded polyamide 6 nanocomposites, *Applied clay science*, Vol.: 139, Pages: 28-39, (Apr. 2017)
- [44] Olad A., Sadeghvandi F., Mirmohseni A., Effect of exfoliated organophilic montmorillonite on the structure and conductivity of polypropylene/polyaniline composites, *Polymer composites*, Vol.: 38, Issue: 4, Pages: 699 – 707, (Apr. 2017)
- [45] Sednickova M., Moskova D., Janigova I., Properties of natural rubber composites with structurally different clay intercalable surfactants, *Journal of polymer researcher*, Vol.: 24, Issue: 7, Article Number: 105 (Jun. 2017)
- [46] Ammar A., Elzatahry A., Al-Maadeed M., Nanoclay compatibilization of phase separated polysulfone/polyimide films for oxygen barrier, *Applied clay science*, Vol.: 137, Pages 123-134 (Mar. 2017)
- [47] Hojiyev R., Ersever G., Karaagaclioglu I., Changes on montmorillonite characteristics through modification, *Applied clay science*, Vol.: 127, Pages: 105-110 (Jul. 2016)
- [48] Papageorgiou D., Filippousi M., Pavlidou E., Effect of clay modification on structure-property relationships and thermal degradation kinetics of beta-polypropylene/clay composite materials, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Vol.: 122, Issue: 1, Pages: 393-406 (Oct. 2015)
- [49] Karaj-Abad S., Abbasian M., Jaymand M., Grafting of poly[(methyl methacrylate)-block-styrene] onto cellulose via nitroxide-mediated polymerization, and its polymer/clay nanocomposite, *Carbohydrate Polymers*, Vol. : 152, Pages: 297-305 (Nov. 2016)

- [50] Almeida L., Marques M., Dahmouche K., Synthesis of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites via In Situ Polymerization with Improved Thermal and Dynamic-Mechanical Properties, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Vol.: 15, Issue: 3, Pages: 2514-2522
- [51] Bhanvase B. A., Sonawane S. H., Ultrasound assisted in situ emulsion polymerization for polymer nanocomposite: A review, Vol.: 85, Pages: 86-107 (Nov. 2014)
- [52] Kar P., Nayak A., Bhoi Y. P., Mishra, B. G., Preparation and catalytic application of sulfonated PVA-Zr-pillared clay nanocomposite materials towards one pot synthesis of hexahydropyrimidines, Vol.: 223, Pages: 176-186 (Mar. 2016)
- [53] Hong S., Rhim J., Preparation and properties of melt-intercalated linear low density polyethylene/clay nanocomposite films prepared by blow extrusion, *Lwt-food science and technology*, Vol.: 48, Issue: 1, Pages: 43-51 (Sep. 2012)
- [54] Xie L., Lv X., Han Z., Preparation and Performance of High-Barrier Low Density Polyethylene/Organic Montmorillonite Nanocomposite, *Polymer-plastics technology and engineering*, Vol.: 51, Issue: 12, Pages: 1251-1257 (2012)
- [55] Zdiri K., Elamri A., Hamdaoui M., Advances in Thermal and Mechanical Behaviors of PP/Clay Nanocomposites, *Polymer-plastics technology and engineering*, Vol.: 56, Issue: 8, Pages: 824-840 (2017)
- [56] Liborio P., Oliveira V., Marques, M., New chemical treatment of bentonite for the preparation of polypropylene nanocomposites by melt intercalation, *Applied clay science*, Vol.: 111, Pages: 44-49 (Jul. 2015)
- [57] Yang M., Kao, B., Tsou C., The Properties and a New Preparation of Ethylene Propylene Diene Monomer/Montmorillonite Nanocomposites, *Polymers & polymer composites*, Vol.: 23, Issue: 3, Pages: 181-190 (2015)

SEZNAM OBRÁZKŮ

OBR. 1: SCHÉMA PŘÍPRAVY PVB [1].	6
OBR. 2: SCHÉMA SLOŽENÍ VBS [35].	11
OBR. 3: STRUKTURA KOMPOZITŮ S VRSTEVNATÝM JÍLOVÝM PLNIVEM.	17
OBR. 4: SCHÉMA MOKRÉ RECYKLACE	22

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

A	absorbance
°C	stupeň Celsia
ČR	Česká republika
€	euro
Φ	prošlý zářivý tok
Φ_0	dopadající zářivý tok
hm. %	hmotnostní procenta
Kč	korun českých
kg	kilogram
kys.	kyselina
M	molární hmotnost
m	hmotnost
μm	mikrometr
MPa	megapascal
např.	například
PVAC	polyvinylacetát
PVAL	polyvinylalkohol
PVB	polyvinylbutyral
PVF	polyvinylformal
rec.	recyklát
s	sekunda
\$	dolar
s.r.o.	společnost s ručením omezeným
T	transmitance
T _g	teplota skelného přechodu
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
3GO	trietylglykol-di-(2-etylhexanoát)
VBS	vrstvené bezpečnostní sklo
X, Y, Z	koeficienty trichromatických hodnot
XRD	rentgenová difrakce
YI	index žlutosti

PUBLIKACE AUTORA

Práce prezentované na zahraničních konferencích

1. Pištěk D., Stanovení odolnosti měkčeného PVB proti degradaci při jeho zpracování. Polyméry 2008 : V. Slovensko-Česká konferencia. Slovensko. (2008) ISBN:: 978-80-968433-5-0
2. Pištěk D., Měřínská D., Tupý M., The influence of PVB degradation on the change of optical properties. Polymer Processing Society, Europe/Africa Regional Meeting. Larnaka, Kypr (2009)
3. Pištěk D., Měřínská D., Tupý M.; The influence of plasticizers on mechanical and optical properties of recycled PVB; The 4th WSEAS International Conference on Materials Science MATERIALS '11; Catania, Sicily, Italy; 2011. ISBN: 978-1-61804-046-6.

Práce prezentovaná na domácích konferencích

4. Pištěk D., Dujková Z., Tupý M., a Měřínská D., The light transmission of the PVB nanocomposites with modified nanofillers. Konference Plastko 10. Zlín, ČR (2010) ISBN: 978-80-7318-909-9

Články ve formě manuskriptu

5. Pištěk D., Měřínská D., Tesaříková A.; Influence of processing technique on morphology, optical and mechanical properties of PVB nanocomposites; Journal: Polymer Testing,
6. Pištěk D., Měřínská D., Tesaříková A.; The influence of mixing recycled and virgin PVB on mechanical and optical properties of PVB

Články v neimpaktovaných zahraničních časopisech

7. Pistek D., Merinska D., Dujkova Z. and Tupy M., The mechanical and optical properties of the PVB nanocomposites with modified nanofiller. Advances in Sensors, Signals and Materials The 3rd WSEAS International Conference on Materials Science MATERIALS '10, Faro, Portugal, 2010, pp. 26-29. ISBN: 978-960-474-286-6
8. Dujkova Z., Merinska D., Slouf M. and Pistek D., Barrier properties of filled high-impact polystyrene. Advances in Sensors, Signals and Materials The 3rd WSEAS International Conference on Materials Science MATERIALS '10, Faro, Portugal, 2010, pp. 23-25. ISBN: 978-960-474-286-6

9. Měřínská, D., Tupý, M., Kašpárková, V., Popelková, J., Zvoníček, J., Pištěk, D., Svoboda, P., Degradation of plasticized PVB during reprocessing by kneading. *Macromolecular Symposia* 286 (1), 2009, pp. 107-115, ISSN: 1022-1360

10. Měřínská, D., Tupý, M., Popelková, J., Pištěk, D., Zvoníček, J., Description of degradation influence on the plasticized PVB during its re-working by kneading, *AIP Conference Proceedings* 1042, 2008, pp. 327-329, ISSN:0094-243X

CURRICULUM VITAE

Osobní informace:

Jméno: David Pištěk
Datum narození: 1. dubna 1983
Adresa: Lípa 18, 763 11
E-mail: davidpistek@gmail.com
Národnost: česká

Zaměstnání:

od 2012 greiner packaging slušovice s.r.o. – Projektový manažer

Vzdělání:

od září 2008 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů
- Doktorský studijní program – Chemie a technologie materiálů, studijní obor – Technologie makromolekulárních látek.

2006 – 2008 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
- Navazující magisterský studijní program – Chemie a technologie materiálů, studijní obor – Inženýrství polymerů.
(téma diplomové práce: Stanovení změn chemických vlastností PVB při různých typech degradací)

2003 – 2006 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
- Bakalářský studijní program – Chemie a technologie materiálů
(téma bakalářské práce: Hodnocení bariérových vlastností polymerních nanokompozitů)

1999 – 2003 Střední průmyslová škola kožařská Zlín

Ing. David Pištěk

**Studium možné technologie k přepracování rekuperované PVB
fólie**

The study of a possible technology for a recycling of recuperated PVB filmn

Teze disertační práce

Vydala Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,
nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín.

Náklad: vyšlo elektronicky

Sazba: autor

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání: 2017

Pořadí vydání: první

ISBN 978-80-7454-690-7

