

# **Studium degradace měkčeného PVB**

Bc. Tomáš Jiránek

---

Diplomová práce  
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2009/2010

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš JIRÁNEK**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Technologie a management**  
  
Téma práce: **Studium degradace měkčeného PVB**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte teoretickou část na bázi provedené rešerže.
2. Provedte přípravu uvedených materiálů dle zadání vedoucího práce.
3. Přípravené vzorky zhodnoťte z hlediska vzniklé degradace za různých podmínek přípravy pomocí mikroskopických, spektrálních a mechanických metod měření.
4. Shrňte získané poznatky.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Ducháček, Vratislav; Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití; VŠCHT Praha 1995; skripta.
2. Miroslav Schätz; Petr Vondráček; Zkoušení polymerů; SNTL Praha 1979; skripta.
3. Články v impaktovaných časopisech.
4. Další dle doporučení vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **15. února 2010**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



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

Příjmení a jméno: Jiránek Tomáš

Obor: Technologie a management

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně dne 20. 8. 2010

.....

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

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

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

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

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

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

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

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

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

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

## ABSTRAKT

Diplomová práce obsahově navazuje na předchozí studia degradace měkčeného PVB, jež je díky svým jedinečným vlastnostem, zejména adhezi ke sklu, využíván jako mezivrstva při výrobě bezpečnostních skel. Materiál PVB byl podroben řízené smykové, tepelné a termooxidační degradaci, simulující několikanásobné přepracování PVB fólií v průmyslu při jejich recyklaci. Byly měřeny změny mechanických a optických vlastností degradovaných vzorků PVB a hodnocena změna chemické struktury. Konkrétně byly provedeny zkoušky tvrdosti, odrazové pružnosti, byla měřena propustnost pro světlo a absorbance, provedena infračervená spektroskopie a hodnocena změna zbarvení degradovaných vzorků.

Klíčová slova: polyvinylbutyral, vrstvená bezpečnostní skla, degradace polymerů, propustnost pro světlo, infračervená spektroskopie, odrazová pružnost, měření tvrdosti

## ABSTRACT

The diploma thesis content builds on previous studies of degradation of plasticized PVB, which is due to its unique qualities, particularly adhesion to glass, used as an interlayer for safety glass production. PVB material was subjected to controlled shear, thermal and thermo oxidation degradation, simulating multiple reprocessing of PVB film in the industry in its recycling. The changes of the mechanical and optical properties of degraded samples of PVB were measured and chemical modification structure was studied too. Specifically, were performed tests of hardness, resilience, measured light transmission and absorbance, implemented infrared spectroscopy and evaluated discoloration of degraded samples.

Keywords: polyvinyl butyral, laminated safety glass, polymer degradation, light transmission, infrared spectroscopy, resilience, measurement of hardness

Děkuji vedoucí své diplomové práce Ing. Dagmar Měřínské, Ph.D. a konzultantovi Ing. Davidu Pištěkovi za odborné vedení, obětavý přístup a cenné připomínky, které mi v průběhu zpracování diplomové práce poskytovali.

Současně bych také rád poděkoval Ing. Aleně Kalendové, Ph.D. za provedená měření infračervené spektroskopie a její cenné rady týkající se této analýzy.

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

Ve Zlíně dne 20. 8. 2010

.....

Podpis diplomanta

**OBSAH**

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 POLYVINYL BUTYRAL</b> .....	<b>12</b>
1.1 PRINCIP PŘÍPRAVY PVB .....	12
1.2 STRUKTURA PVB .....	13
1.3 VLASTNOSTI POLYVINYLACETALŮ.....	14
1.3.1 Vlastnosti PVB.....	14
1.4 APLIKACE PVB .....	15
1.5 ZMĚKČOVADLA .....	16
1.6 VÝROBA PVB FÓLIE.....	17
1.7 ADHEZE PVB FÓLIE KE SKLU.....	18
1.8 VRSTVENÁ BEZPEČNOSTNÍ SKLA .....	20
1.8.1 Výroba VBS .....	21
1.8.2 Vlastnosti VBS .....	22
1.9 ZDROJE PVB RECYKLÁTŮ .....	24
1.9.1 Odpad z výroby fólie.....	24
1.9.2 Trim.....	26
1.9.3 Rekuperát z automobilových skel .....	27
1.9.3.1 Suchý způsob .....	29
1.9.3.2 Mokrý způsob .....	29
1.9.3.3 Problémy recyklace.....	29
<b>2 DEGRADACE POLYMERŮ</b> .....	<b>31</b>
2.1 DEGRADACE PŮSOBENÍM KYSLÍKU .....	32
2.2 DEGRADACE PŮSOBENÍM ZVÝŠENÝCH TEPLŮT .....	33
2.3 DEGRADACE MECHANICKÝM NAMÁHÁNÍM.....	33
2.4 ODOLNOST PVB PROTI DEGRADACI.....	34
<b>3 ANALYTICKÉ METODY</b> .....	<b>36</b>
3.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	36
3.2 VIDITELNÁ SPEKTROMETRIE – MĚŘENÍ PROPUSTNOSTI PRO SVĚTLO A ABSORBANCE.....	39
3.3 STANOVENÍ ODRAZOVÉ PRUŽNOSTI .....	41
3.3.1 Stanovení odrazové pružnosti podle Shoba .....	42
3.4 STANOVENÍ TVRDOSTI .....	43
3.4.1 Stanovení tvrdosti metodou Shore .....	44
<b>4 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>46</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>47</b>



<b>5</b>	<b>POUŽITÝ POLYMERNÍ MATERIÁL A PŘÍSTROJE.....</b>	<b>48</b>
5.1	POLYMERNÍ MATERIÁL .....	48
5.2	PŘÍSTROJE A VYBAVENÍ.....	48
<b>6</b>	<b>PŘÍPRAVA VZORKŮ.....</b>	<b>50</b>
6.1	PŘÍPRAVA NA BRABENDERU.....	50
6.2	PŘÍPRAVA NA RUČNÍM LISU BEZ PŘÍSTUPU VZDUCHU.....	50
6.3	PŘÍPRAVA NA LABORATORNÍM DVOUVÁLCI.....	51
6.4	ÚPRAVA VZORKŮ PRO DALŠÍ MĚŘENÍ .....	51
<b>7</b>	<b>METODY STANOVENÍ.....</b>	<b>52</b>
7.1	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	52
7.2	STANOVENÍ PROPUSTNOSTI PRO SVĚTLO.....	53
7.3	STANOVENÍ ABSORBANCE .....	53
7.4	STANOVENÍ ODRAZOVÉ PRUŽNOSTI .....	54
7.5	STANOVENÍ TVRDOSTI SHORE D.....	54
<b>8</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>56</b>
8.1	VLIV DEGRADACE NA OBSAH ZMĚKČOVADLA.....	56
8.1.1	Zkoušky odrazové pružnosti .....	56
8.1.2	Zkoušky tvrdosti Shore D – 1 s .....	60
8.1.3	Zkoušky tvrdosti Shore D – 15 s .....	64
8.2	VLIV DEGRADACE NA OPTICKÉ VLASTNOSTI .....	68
8.2.1	Propustnost pro světlo .....	68
8.2.2	Absorbance.....	72
8.2.3	Hodnocení změny zbarvení.....	76
8.3	VLIV DEGRADACE NA ZMĚNU CHEMICKÉ STRUKTURY .....	79
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>86</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>88</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>90</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>92</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>94</b>

## ÚVOD

Vzrůstem cen surovinových materiálů a poptávkou po kontrole znečištění životního prostředí byla nalezena celá řada řešení v oblasti recyklace odpadů plastů. Celosvětový problém byl vyřešen pro obecné plasty, jako jsou polyolefiny, polyethylentereftalát (PET), polystyren (PS) a ostatní. [1]

Polyvinylbutyral (PVB) je rozsáhle používán na laminaci skel. Fólie z PVB je jediná, jež dovede slepit pomocí speciální technologie dvě skla navzájem, se zachováním výborných optických i požadovaných mechanických vlastností výsledného laminátu. Tímto procesem vznikne vrstvené bezpečnostní sklo (VBS), které je složeno ze dvou (i více) vrstev skla, mezi nimiž je PVB fólie. Hlavní využití nacházejí VBS zvláště v automobilovém průmyslu, celosvětově až 65 %. Zbývající část spotřebují zejména aplikace ve stavebnictví. [1, 2]

Při výrobě PVB fólie a následně při vrstvení VBS vzniká velké množství dále upotřebitelného odpadu. Oba tyto odpady jsou velmi dobře zpracovatelné. Nicméně nalezení ideálních podmínek pro zpracování odpadu není zcela jednoduché. PVB je díky svému složení velmi citlivý k degradaci a migraci změkčovadla. Větší problém spočívá v časté smykové a termooxidační degradaci PVB řetězců. Všeobecně lze říci, že snižování molekulové hmotnosti polymerních materiálů následně negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti fólie. Snížení molekulové váhy má současně vliv na reologické vlastnosti taveniny, avšak molekulová váha a nižší viskozita taveniny může mít naopak pozitivní vliv na energetickou náročnost v průběhu extruze. [3]

Zcela jinou kapitolou je využití odpadu z aplikovaných výrobků, zejména autoskel. Zatím co sklo je recyklovatelné, PVB fólie jsou k dispozici jako vedlejší produkt. Rekuperace se v současné době provádí suchým způsobem, výsledkem tohoto procesu je sklo, jež se dále využívá k recyklaci a polymer, který z důvodu velkého množství nečistot, zejména zbytků skla, nelze dále využívat a ukládá se na skládkách. Existuje i mokrá metoda rekuperace, která dává relativně čistou PVB fólii, avšak vodní médium může měnit strukturu PVB, což má vliv na materiálové vlastnosti a finální užití. [1]

Hledají se proto takové podmínky zpracování PVB odpadu, kdy jsou jeho mechanická a tepelná degradace se vznikajícím žloutnutím i energetická náročnost procesu pokud možno co nejnižší. [3]

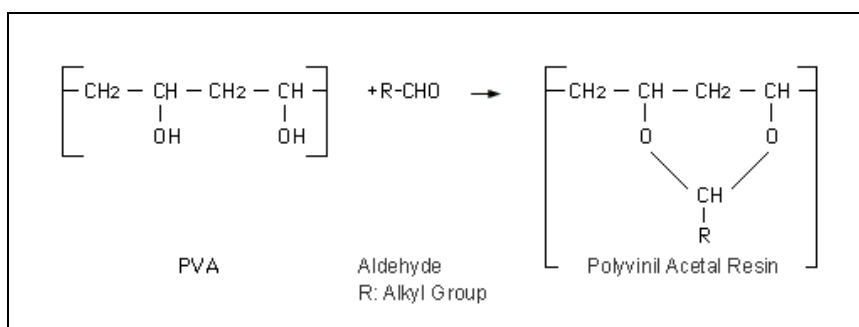
## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYVINYL BUTYRAL

Polyvinylbutyral je termoplastický polymer ze skupiny polyvinylacetalů. Jeho využití je zejména jako surovina pro výrobu laminovaných bezpečnostních skel pro automobilový průmysl a ve stavebnictví. Polyvinylbutyral vyrábí na světě jen několik málo společností, obvykle ve formě fólie. Poprvé byl komerčně vyroben v roce 1938 a je nejdůležitějším ze skupiny polyvinylacetalů, jeho produkce představuje až 90 % oproti ostatním. Vyrábí se několik druhů komerčně využitelného PVB, lišících se zejména molekulovou hmotností výchozího polyvinylalkoholu a dále stupněm hydrolyzy. Největším producentem PVB jsou Spojené státy americké a země západní Evropy. [4, 5]

### 1.1 Princip přípravy PVB

Polyvinylbutyral patří do skupiny polyvinylacetalů (PVAC), což jsou kondenzační produkty polyvinylalkoholů (PVAL) s aldehydy. Zjednodušené schéma přípravy PVAC znázorňuje následující obrázek (Obr. 1).



Obr. 1. Schéma přípravy PVAC [2]

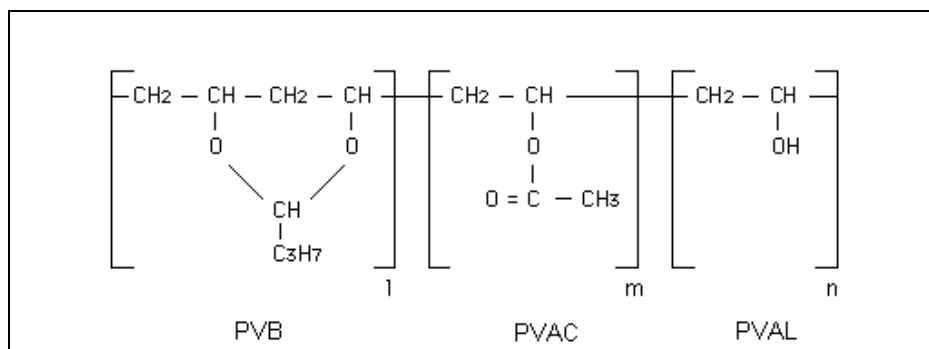
Polyvinylacetal lze připravit pouze z polyvinylalkoholu, polymeranalogickou reakcí, tedy acetalizací s různými aldehydy i s jejich směsmi či acetalizací do různého stupně pro dosažení žádaných vlastností. [6, 7, 8]

PVB se stejně jako ostatní polyvinylacetal připravuje přes mezikrok polymerace vinylacetátu za vzniku polyvinylacetátu. Jeho hydrolyzou vzniká polyvinylalkohol a následnou acetalizací butyraldehydem polyvinylbutyral. [4]

Princip přípravy PVB je různý od výrobce, obecně však probíhá kondenzací PVAL butyraldehydem, nebo glutaraldehydem, to v případě, kdy má být výsledný produkt částečně síťován. PVAL se rozpustí ve vodě při 16 °C. Výchozí PVAL má distribuci molekulárních hmotností, která odpovídá požadavkům na konečné vlastnosti PVB, například tvorbu povrchového lomu při vytlačování, příp. bezpečnostní vlastnosti. Distribuce molekulárních hmotností se získává mícháním různých frakcí PVAL o různém polymeračním stupni. Dále se do reakční směsi přidá kyselý katalyzátor, nejpoužívanější je HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nebo HNO<sub>3</sub>. Podle požadovaného množství volných OH skupin se dávkuje stechiometrické množství butyraldehydu. Teplota směsi se zvýší, čímž se spustí acetalyzace. Každá firma používá teplotu pro reakci jinou, většinou v rozmezí 60 – 90 °C. Mezi rychlostí acetalyzace a teplotou reakční směsi je přímá úměra, při teplotách okolo 90 °C probíhá 1 hodinu. Během procesu se přidávají látky povrchově aktivní, které zamezují narůstání objemu reakční směsi a vytváří optimální velikost PVB částic. Po uplynutí doby reakce se provede ochlazení a neutralizace přidávkem KOH nebo NaOH a následné vypírání neutralizačního roztoku až do neutrální reakce. V konečném stádiu výroby PVB se jeho vzniklý prášek suší.

## 1.2 Struktura PVB

Struktura výsledného PVB vykazuje především lineární charakter, polymer obsahuje ve svém řetězci i statisticky náhodně rozptýlené charakteristické skupiny polymerních meziproductů z jednotlivých stupňů výroby. [4]



Obr. 2. Schéma výsledného PVB [2]

Obsah těchto skupin charakterizuje vedle molární hmotnosti polymeru a její disperzity, vlastnosti výsledného produktu. [4]

Jak je patrné (Obr. 2) finální struktura je složena z nahodilých kopolymerů vinylbutyralu, vinylalkoholu a vinylacetátu. Seskupení těchto charakteristických skupin je různé od výrobce, avšak zpravidla bývá následující: [1, 4, 8]

- acetalové (butyralové) skupiny (stanovené jako PVB) 70 – 85 %
- hydroxylové skupiny (stanovené jako PVAL) 13 – 25 %
- acetátové skupiny (stanovené jako PVAC) do 3 %

### 1.3 Vlastnosti polyvinylacetalů

Vlastnosti polyvinylacetalů jsou závislé na stupni polymerace výchozího polyvinylacetátu, na stupni hydrolyzy, na povaze reakčního prostředí, použitého aldehydu a na stupni acetalyzace. Při použití stejného výchozího PVAL se zvyšuje při stoupající molekulové hmotnosti aldehydu teplota tání ( $T_m$ ) vzniklého polyvinylacetalu.  $T_m$  je dále přímo úměrná na stupni acetalyzace. [6, 7]

Volba použitého aldehydu ovlivňuje významně také mechanické vlastnosti a rozpustnost. Vyšší aldehydy vedou ke vzniku měkčích polyvinylacetalů s menší pevností v tahu a lepší rozpustností. [9]

Komerční uplatnění bylo nalezeno zejména u polyvinylformalu a polyvinylbutyralu s různým obsahem acetalových a hydroxylových skupin a různou molární hmotností. Oba zmíněné polymery se vyrábí ve formě bílých zrn nebo prášku. Jejich aplikace vychází především z dobrých adhezivních vlastností na sklo a kovy, dále z dobré stálosti na světle (bez přítomnosti kyslíku), z dobrých mechanických vlastností a jejich houževnatosti. [6]

#### 1.3.1 Vlastnosti PVB

U měkčených typů PVB se teplota tečení ( $T_f$ ) pohybuje v rozmezí 107 – 135 °C, hmotnostní průměr molárních hmotností ( $M_w$ ) spadá do intervalu 30 000 až 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. [4, 5]

Na vlastnosti PVB má zásadní vliv zejména obsah acetalových skupin ve struktuře polymeru. S rostoucím obsahem zmíněných skupin se zvyšuje odolnost vůči vodě a pevnost fólie. Avšak neplastifikovaný materiál je tvrdý a nemá požadovanou houževnatost. Ta je nezbytná pro absorpci mechanické energie během případné autonehody, apod.

PVB je plně rozpustný v alkoholech a glykolech, ve směsích s alkoholy se pak rozpouští v ketonech, esterech a aromatických uhlovodících. Alifatické uhlovodíky a rostlinné oleje jej nerozpouští. [5, 9]

## 1.4 Aplikace PVB

Aplikace PVB se řídí molární hmotností polymeru. Nízkomolekulární typy PVB, resp. nízkoviskózní se vyznačují výbornou přilnavostí ke kovům, z čehož je zřejmé jejich užití pro výrobu laků na fólie a tuby. Z nízkoviskózního PVB se rovněž vyrábí základní nátěry na kovy, hlavně na hliník. Jako rozpouštědlo se přitom používá etanol s příměsí izopropylalkoholu. Tyto základní nátěry zasychají za běžných teplot a jejich adhezi k materiálu lze zvýšit vypálením při teplotě 100 – 120 °C po dobu 15 – 25 minut. [5, 6]

Středně viskózní typy PVB mají uplatnění jako vypalovací laky na kovy, v kombinaci s fenolformaldehydovými, močovinoformaldehydovými či melaminoformaldehydovými pryskyřicemi, zejména tam, kde se předpokládá silné mechanické namáhání. Časté jsou také kombinace s rezoly a etherifikovaným butanolem. Přídavek butanolu, je možný až do 90 %, vede ke zvýšení tvrdosti nátěru a odolnosti vůči chemikáliím. [5, 6]

Středně viskózní typy se dále využívají pro přípravu reaktivních základních nátěrových hmot, kde se zvyšuje přilnavost PVB k ocelím, hliníku a lehkým slitinám kombinací PVB s tetraoxochromanem zinečnatým  $[ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2]$  a kyselinou fosforečnou. Velmi těsné spojení vrstvy reaktivního základu a podkladového kovu je zajištěno komplexem PVB-pigment-kys. fosforečná. Na tyto základní nátěry lze nanést téměř všechny nátěrové hmoty a to už od velmi tenkých vrstev (kolem 10  $\mu\text{m}$  základního nátěru). [5, 6] Vysokomolekulární, resp. vysokoviskózní typy PVB se používají jako mezivrstva při

laminaci silikátových skel, již zmíněných VBS. PVB ve formě fólie se vyrábí vytlačováním nad teplotou 150 °C. Jako změkčovadlo se pro tuto aplikaci využívá nejčastěji diester triethylenglykolu a kyseliny 2-ethylmásečné. Pro dosažení požadovaných vlastností, zejména vysoké pevnosti spojů, je vhodný PVB s obsahem vinylalkoholových jednotek 17 – 22 hmot. %. PVB s přídavkem změkčovadla, resp. jeho fólie je silně plastická a lepkavá. VBS se připravuje v autoklávech při teplotách 130 – 150 °C, lisováním skla s PVB fólií o různých tloušťkách. Po laminaci je spojení skla fólií natolik pevné, že po případném nárazu se sklo netříští, ale stěpiny zůstávají spleené s fólií. Toho se využívá zejména v automobilovém průmyslu, při výrobě čelních skel automobilů a také ve stavebnictví při výrobě skleněných tabulí s různou požadovanou odolností vůči nárazu. Podle množství jednotlivých vrstev skla a PVB, či jejich rozložení ve výsledném laminátu, se vyrábí vrstvená bezpečnostní skla, která plní funkci ochrannou před poraněním osob, propadnutí se, vloupání, vandalismu, nebo ochranu proti střelným zbraním a před explozemi. [5, 6, 10]

Obchodní názvy PVB jsou např.: Mowital B (Hoechst, Německo), Pioloform B (Wacker – Chemie, Německo), Butvar (Solutia, USA), S-LEC B (Sekisui Chemical Co., Japonsko), apod. [3, 8]

## 1.5 Změkčovadla

Aby byla zajištěna dostatečná pružnost a houževnatost PVB fólie používané pro výrobu vrstvených bezpečnostních skel, je nutný přídavek změkčovadla. Toto musí mít dobrou snášlivost s polymerem, malou těkavost při teplotách zpracování, nesmí podstatně snižovat světelnou propustnost a adhezi PVB fólie ke sklu. Rovněž nesmí změkčovadlo způsobovat žloutnutí nebo jiné barevné změny fólie. [3, 4]

Pro PVB se používají vhodné primární externí změkčovadla, tak aby bylo dosaženo požadovaných vlastností. Volba vhodného druhu změkčovadla se řídí podle obsahu PVAL v polymerní matici. Změkčovadla na bázi glykolů jsou používána především pro polymery s obsahem PVAL nad 20 hmot. %. [3, 4]

Mezi nejpoužívanější změkčovadla patří:

- triethylenglykol-di-2-etylbutyrát
- triethylenglykol-di-2-ethylhexanoát



- dibutylsebakát
- tetraetylglykol-di-n-heptanoát
- dietylglykol-dipelargonát

Pro polymery s obsahem okolo 18 hmot. % PVAL se využívají s výhodou adipátová změkčovadla, např. dihexyladipát.

Koncentrace změkčovadla ve směsích s polymerem a dalšími přísadami bývá v rozmezí 24 – 31 hmot. %. [3, 4]

## 1.6 Výroba PVB fólie

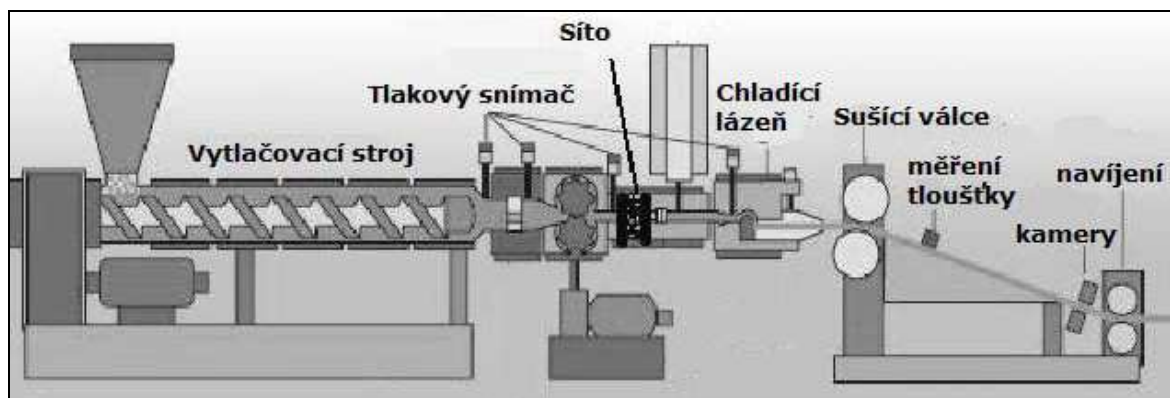
Konkrétní technologické postupy výroby fólie z polyvinylbutyralu jsou různé od výrobce a jsou do jisté míry vzhledem ke konkurenčnímu boji utajovány. Obecně jsou však založeny na obdobném principu, a to na extruzi taveniny PVB plochou široko-štěrbinovou vytlačovací hlavou při teplotě v rozmezí 160 – 220 °C. Před samotnou extruzí se k PVB přimíchávají, ať už v samostatných míchacích zařízeních či přímo ve vytlačovacích strojích, přísady, jež ovlivňují konečné vlastnosti fólie. Mezi tyto patří zejména změkčovadla, dále látky nastavující adhezi PVB ke sklu, stabilizátory tepelné a UV a v případě výroby barevných fólií barevné předsměsi, apod. [4, 9]

Skladba výrobní linky je odvislá od typu vyráběné PVB fólie. Ta se vyrábí převážně ve dvou standardních tloušťkách, 0,38 resp. 0,4 mm pro rovná vrstvená bezpečnostní skla určená zejména pro aplikace ve stavebnictví a v tloušťce 0,76 resp. 0,8 mm pro ochranná čelní skla automobilů. Pro speciální účely se využívá vyrobené PVB fólie o tloušťce 1,14 až 1,52 mm. Běžné výrobní linky dovolují dosáhnout šířky fólie až 3 200 mm.

Fólie jsou poté navíjeny do rolí; vhodnou volbou separačního postupu se zamezuje jejich spleení. V minulosti se jako separátoru PVB fólie využíval  $\text{NaHCO}_3$ , v současné době se s výhodou využívá tenká fólie z polyethylenu (PE) či podchlazení pod teplotu skelného přechodu ( $T_g$ ) PVB, tzn. na teplotu 5 – 10 °C. Fólie PVB je při výrobě kondicionována na obsah vody v rozmezí 0,4 – 0,5 hmot. %. [4, 9]

Tuzemským představitelem zpracovatele PVB odpadů je společnost Retrim-CZ, spol. s r.o., jež navazuje na mnohaletou tradici výzkumu v oblasti využitelnosti této druhotné suroviny, dnes již bývalého VÚGPT Zlín. Společnost Retrim-CZ, spol. s r.o. vzniká v roce 1993, v roce 2004 ji kupuje firma DuPont a ta zahajuje na podzim roku 2009 výstavbu nové továrny na výrobu PVB fólie v Holešově. Ta by měla být dle plánu výstavby provozuschopná na podzim roku 2010. Celkové náklady se pohybují okolo 14 milionů USD. [11, 12]

Svůj výrobní program opírá společnost Retrim-CZ výhradně o zpracování odřezků z výroby a jinak nepoužitelných odpadů PVB ve formě fólie. V současné době vyrábí fólie PVB v komerční kvalitě z takřka 100 % recyklovaného materiálu pod obchodním názvem DuPont Butacite® G, který se dále využívá k výrobě vrstvených bezpečnostních skel. Vytlačovací linka PVB fólií společnosti Retrim-CZ, jež má za nepřetržitého provozu výkon 300 kg/hod., je schematicky znázorněna na obrázku (Obr. 3). [3, 12]



Obr. 3. Schéma linky na výrobu PVB fólií [9]

## 1.7 Adheze PVB fólie ke sklu

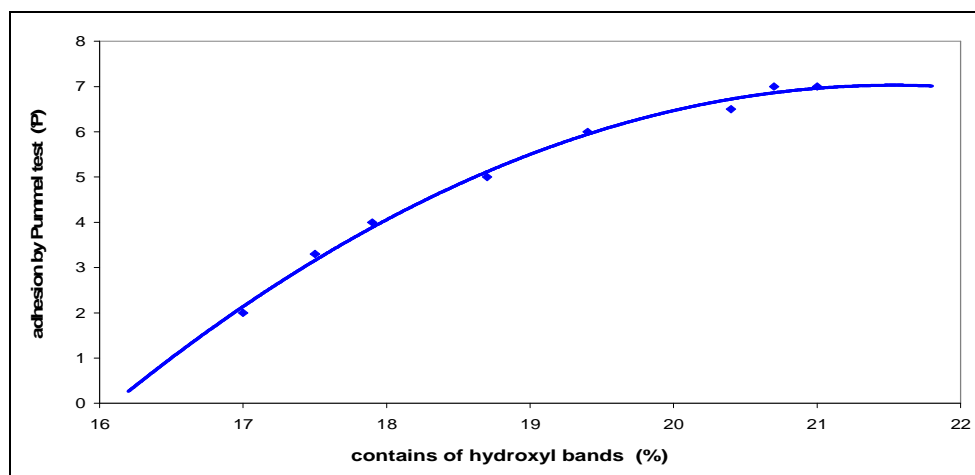
Adheze PVB fólie ke sklu je tou vlastností, která činí tento polymer jedinečný a předurčuje jeho aplikaci při výrobě vrstvených bezpečnostních skel. Z dostupné literatury vyplývá, že adheze PVB fólie ke sklu je provázena vznikem adhezivních spojů ve dvou samostatných etapách. [4]

V první fázi probíhá transport pohyblivých částí makromolekul PVB směrem k fázovému rozhraní, tj. k povrchu skla, resp. dochází k průniku řetězců PVB do povrchové struktury

skla. Tento proces je obecně vysvětlován difúzními jevy nebo viskózním tokem. Nelze s jistotou říci, který z těchto jevů se uplatňuje více, neboť závislost adheze na základních faktorech podporuje shodně oba. [4]

Druhá fáze je provázena vznikem sekundárních vazebných sil, tzv. Van der Waalsových, jimž je přikládán největší podíl na adhezi PVB ke sklu. S jejich počtem pak roste celková plošná velikost jednotlivých vazebných spojů i celková velikost adhezivního spoje. Vznik přitažlivých sil určuje podstata molekul a mezimolekulární vzdálenost. Jako kvantitativní měřítko pro posouzení typu přitažlivých sil lze použít energii vazby, vyjádřenou jako závislost adheze na teplotě. Ze závislosti lze usuzovat, že příčinou adheze jsou již zmíněné sekundární vazebné síly. [3, 9]

Na základě porovnání velikosti energie vazby s energií sekundárních vazebných sil různého typu lze předpokládat, že adheze PVB ke sklu je zajišťována především vodíkovými můstky. Ty se ve struktuře, jak bylo již zmíněno, nacházejí vlivem nekompletní konverze reakce, kdy nedojde k úplnému zreagování PVAL s butyraldehydem. Byl pozorován nárůst adheze PVB ke sklu se vzrůstajícím obsahem hydroxylových skupin na polymerním řetězci (Obr. 4). [1, 3, 9]



Obr. 4. Závislost adheze PVB ke sklu na množství -OH skupin [1]

Tuto teorii podporuje i velká závislost adheze na obsahu vlhkosti v PVB. Při obsahu vlhkosti okolo 3 – 5 % v PVB dojde k nasycení těchto vazeb, adheze ke sklu klesne a odpovídá pravděpodobně už jen disperzním silám.

Hodnota obsahu vody, jenž 100% vysytí vodíkové můstky je různá od výrobce a druhu PVB fólie. [3]

Způsobů měření adheze PVB ke sklu je celá řada, mezi nejznámější a nejpoužívanější patří metoda hodnocení adheze tloukem, tzv. Pummeltest a dále metody založené na principu tahových či smykových zkoušek. Výsledky měření adheze PVB fólie ke sklu se nejčastěji uvádí v závislosti na obsahu vody ve fólii. [4]

## 1.8 Vrstvená bezpečnostní skla

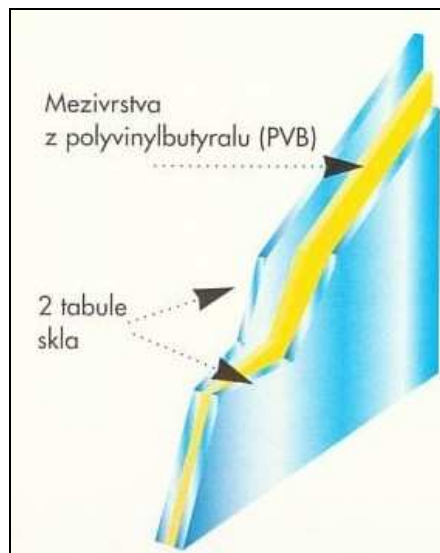
Obecně je vrstvené sklo kompozit minimálně dvou skleněných tabulí, spojených mezivrstvou společně přes celý jejich povrch. Jak bylo uvedeno v předchozích kapitolách, pro bezpečnostní vrstvené sklo se nejčastěji využívá fólie z PVB. V malé míře se uplatňuje také fólie z ethylenvinylacetátu (EVA) a v případě specifických aplikací tzv. bezpečnostní pryskyřice. [10]

Při výrobě VBS se používá sklo plavené či tažené, v některých případech i sklo tepelně tvrzené či tepelně zpevněné. Vrstvená skla poskytují větší počáteční odolnost vůči namáhání, později při rozbití zůstanou jednotlivé úlomky skla stále na fólii, oproti sklům běžným, která se po rozbití snadno tříští na střepy s ostrými hranami, jež mohou být příčinou poranění. Tepelně zpevněná vrstvená skla jsou používána pro zajištění vyšší úrovně tuhosti v ohybu nebo pro aplikace, kde hrozí riziko termálního šoku. [10]

Největší uplatnění VBS je doposud v automobilovém průmyslu. Ovšem s rozvojem stavebnictví a zejména stavebního designu se VBS stále častěji uplatňují i v tomto odvětví. Obecně musí tato skla plnit funkci ochrannou a to před poraněním, propadnutím, vandalismem, vloupáním a v neposlední řadě ochranu před střelnými zbraněmi a explozemi. Z aplikací jen málo praktických příkladů: čelní skla automobilů, výlohy obchodů, zasklení výškových budov, vnitřní příčky, dveře a okna na veřejných místech, telefonní budky, části zastávek, sprchové kouty, police, nábytek a ostatní interiérové aplikace a mnohé další. [10]

### 1.8.1 Výroba VBS

Vzhledem k tématu práce bude dále popisováno pouze VBS s použitím PVB fólie. Vlastnosti PVB fólie musí vyhovovat celé řadě požadavků, charakterizujících její použitelnost a zpracovatelnost na VBS. Je kladen důraz na vzhled fólie, tloušťku a její toleranci, rozměrovou stálost, manipulační lepivost a reologické vlastnosti. Zásadní vliv na kvalitu vyráběného VBS má však adheze PVB ke sklu. Zmíněné vlastnosti ovlivňují nejvíce molekulární charakteristiky polymeru a koncentrace a druh použitého změkčovadla.



Obr. 5. Příklad složení VBS [10]

Pro výrobu VBS se využívá sklo tažené nebo plavené. Sklo tažené je určeno především pro rovné VBS s použitím především ve stavebnictví. Pro automobilové aplikace se téměř výhradně využívá skla plaveného. Schéma složení nejběžnějšího VBS ukazuje obrázek (Obr. 5). [4]

Výrobu vrstveného bezpečnostního skla je možno rozdělit podle operací do těchto kroků: příprava, předlisování a konečným krokem je zalisování. V přípravné etapě se provádí mytí skel, formátování, případné ohýbání skla a vkládání PVB fólie připravené v požadovaných rozměrech. V následujícím kroku se takto připravená skla přesunují k předlisování, při němž dochází k vytlačení vzduchu, který se do laminátu dostal při předchozím vrstvení a

také ke vzniku prvních adhezivních spojů na rozhraní sklo – fólie. Proces předlisování se u rovných skel provádí mezi dvojicí opryžovaných válců. Skla ohýbaná se předlisovávají mezi dvojicí tvarově situovaných opryžovaných válců. V obou případech je nutné skla nejprve zahřát a to na teploty od 90 až 130 °C. Tlak při předlisování je v rozmezí 0,15 – 0,2 MPa. Předlisování lze rovněž provést vakuově, či kombinaci přetlaku a podtlaku. Předlisovaná skla nejsou v celé ploše dokonale transparentní, mohou být patrné stopy povrchové úpravy PVB fólie i zbytky vzduchu. [4, 9]

Konečnou fází výroby VBS je lisování, to se provádí ve vzduchových nebo olejových autoklávech při teplotě 130 – 150 °C, po dobu 15 – 30 minut a lisovacím tlaku 1 – 1,5 MPa. Při lisování dochází k dokončení adhezivního spoje na rozhraní sklo – fólie v celé ploše laminátu. Malé zbytky vzduchu, které zůstaly mezi skly v předchozí operaci, jsou při lisování absorbovány fólií a sklo, resp. laminát, je v celé ploše dokonale transparentní. [4, 9]

Počet vrstvených skel i PVB fólií i jejich tloušťky se liší účelem užití výsledného VBS. Je možno připravovat lamináty o různé struktuře, počtu i různých tloušťkách jednotlivých vrstev skla či PVB fólie. [10]

V roce 1990 bylo v USA a Japonsku vyrobena zhruba 27 miliónů automobilů, v Evropě pak bylo toto číslo nižší, zhruba 15 miliónů. V současné době se odhaduje celosvětová produkce automobilů okolo 50 – 60 miliónů za rok, což hrubým odhadem odpovídá spotřebě 50 000 – 100 000 tun PVB na přípravu automobilní PVB fólie. [2]

### 1.8.2 Vlastnosti VBS

Základní funkční vlastností fólie PVB je zvýšení odolnosti vrstveného bezpečnostního skla proti průrazu, přičemž i po rozbití musí střeptiny skla lpět stále, s ohledem na případné zranění, na fólii. [13]

Funkce bezpečnostního vrstveného skla aplikovaného jako čelní sklo automobilu, spočívá v tom, že nedovolí proniknutí hlavy čelním sklem a pořezání krčních tepen o ostré hrany střeptů skla a zároveň také zabrání vážnému poranění hlavy, absorpcí kinetické energie těla, narozdíl od nárazu do příliš tuhého skla. Mimo to zabraňuje proniknutí předmětu zvenčí.

V architektonických aplikacích jsou bezpečnostní požadavky poněkud odlišné, různé od účelu využití VBS. [3, 4, 2]

Na základě principů chování vícevrstvých systémů, sestávajících z tuhého křehkého skla a měkké pružné fólie bylo předpokládáno, že se zvyšující se tloušťkou PVB fólie vzrůstá i odolnost VBS proti průrazu a tím pochopitelně i bezpečnostní vlastnosti. Podobně byl usuzován vliv zvyšující se adheze PVB fólie ke sklu na snížení možnosti odlepení střepin skla po rozbití a tím i možnost event. zranění. [4, 13]

Při studiu těchto vlastností však bylo zjištěno, že po dosažení určité tloušťky PVB fólie (okolo 0,76 mm) odolnost VBS proti průrazu vzrůstá jen nepatrně a zároveň byl interpretován vliv adheze PVB fólie na mechanismus průrazu VBS. [13]

Ze studií vyplývá, že při nárazu tělesa na vrstvené bezpečnostní sklo se část jeho kinetické energie spotřebuje přímo v oblasti nárazu na rozbití skla a následné rozvrstvení laminátu, avšak většina této energie je absorbována PVB fólií, což se projevuje jejím protažením. [4]

Při relativně vysoké adhezi PVB fólie ke sklu dochází v oblasti nárazu k plošně malému rozvrstvení bezpečnostního skla, kinetická energie je koncentrována do menší plochy a takový kompaktní celek je poté poměrně snadno proražen. Naopak při relativně nízké míře adheze fólie ke sklu dochází v oblasti nárazu k plošně většímu rozvrstvení bezpečnostního skla, kinetická energie tělesa je při nárazu rozptýlena do větší plochy, spotřebuje se její větší část a zbývající je snadněji zachycena pevnou a houževnatou PVB fólií. [13]



*Obr. 6. Typicky deformované VBS při zadržení předmětu [2]*



*Obr. 7. Typicky deformované VBS při  
projití předmětu skrz [2]*

## **1.9 Zdroje PVB recyklátů**

Výrobní linky celosvětově významných výrobců, jako je firma Solutia, DuPont, Sekisui a Kuraray produkují ročně tisíce tun PVB fólií určených k automobilnímu a stavebnímu použití, jež jsou dále lisovány ve zmíněných vrstvených bezpečnostních sklech. Odpad PVB fólie, který bude dále popsán, vzniká ve třech úrovních její existence [2]:

1. při výrobě fólie samotné, kdy tato neodpovídá předepsaným požadavkům na kvalitu
2. při výrobě VBS, jedná se o odřezky fólie, tzv. trim,
3. při recyklaci použitých VBS.

### **1.9.1 Odpad z výroby fólie**

Odpad vznikající přímo ve výrobě PVB fólie můžeme hodnotit jako nejčistší ze všech zmíněných. Tento se za odpad považuje zejména z důvodu kontaminace prachovými částicemi, špatně dispergovanými složkami ve fólii, které mohou být tvořeny buď samotným PVB, dále změkčovadlem, látkami nastavující adhezi ke sklu, pigmenty či jiným prvky systému. Kvantita a kvalita znečištění je důkladně monitorována a po vyhodnocení se tento druhotný materiál může přidávat zpět do procesu extruze, avšak pouze v takovém množství, aby byly udrženy specifikované vlastnosti vyráběné fólie. [2]



Při vytlačování PVB fólie dochází na krajních stranách k nadměrné relaxaci této fólie a vytváří se tzv. neck in. Tato část vytlačené fólie nedopovídá jakostním normám, vzhledem k tloušťkové nestabilitě a ve výrobním procesu proto vzniká další odpad a to ve formě zmíněných odřezů. Vzhledem k tomu, že tento již prošel hodnocení míry kontaminace jako bezvadný, jsou odřezky relativně velmi čisté a po podrcení se vracejí zpět do vytlačovacího procesu. [2]

Jiným typem odpadního materiálu jsou přejezdové role vznikající v okamžiku změny receptury směsi, např. vyrábí-li se fólie s jiným stupněm adheze PVB ke sklu. Vzhledem k ekonomickým parametrům výroby, je snaha, aby se změny prováděly pokud možno plynule nebo s minimálním zdržením. Vzniká tedy velmi čistý materiál, prostý kontaminace cizorodým materiálem, avšak vzhledem k různé skladbě vstupních surovin nevhodný pro komerční využití. Nachází uplatnění jako cenný u výrobců zpracovávající PVB recyklát. [2]



*Obr. 8. Role PVB fólie do automobilů s tmavým pruhem [2]*

Příklad takového možného odpadu je na obrázku (Obr. 8), který vzniká při výrobě PVB fólie do čelních skel automobilů s tmavým pruhem proti slunci (Obr. 9). Odstínů pruhů je celá škála a právě při změně barevnosti pruhu vzniká tento odpad. [2]



*Obr. 9. Čelní sklo automobilu s tmavým pruhem [3]*

### 1.9.2 Trim

Další kategorií odpadu tvoří tzv. trim (česky odřezek), který vzniká při vrstvení, konkrétně při předlisu, vrstvených bezpečnostních skel. PVB fólie je vysoce elastická, má tendenci se při odvinutí z role a při lisování smršťovat. To je důvod proč se při výrobě VBS používá větší plocha fólie než je plocha skla. Kdyby se fólie odřezala přesně podle plochy skla, došlo by při následném tepelném lisování k částečnému zajištění fólie do skla a na okrajích laminátu by se tak vytvořily viditelné defekty, které jsou z hlediska kvality nepřijatelné.

V okamžiku částečné fixace skla na PVB fólii, ke kterému dochází právě při předlisování, se tento přesah fólie odřeže a vzniká trim (Obr. 10). [2]



*Obr. 10. Nahromaděný trim PVB fólie [2]*

Množství trimu vzniklého při výrobě VBS je jednoznačně odvislé na poměru geometrie použitého skla a geometrie připraveného přířezu PVB fólie. Geometrie čelních skel automobilů je často nelineární a odpovídá celkovému designu karosérie. [2]

Snahou výrobců VBS je snížit objem odpadu a to postupy, které minimalizují rozdíl těchto geometrií. Dle typu a tvaru laminovaného skla, resp. konečného VBS, se šířka tohoto ořezu pohybuje v rozmezí 1 – 20 cm. Podle současné technologie přípravy VBS se množství vznikajícího trimu při výrobě automobilových skel pohybuje kolem 7 až 10 % z celkového množství zpracované původní fólie. Z dosud uvedeného je zřejmá přímá úměra mezi množstvím vyrobených VBS a množstvím vzniklého trimu. Hrubý odhad spotřeby PVB fólie na jedno čelní sklo automobilu je přibližně 1 kg. Z údajů o evropské produkci ve výši 15 miliónů vyrobených automobilů za rok vyplývá, že se množství vzniklého trimu určeného pro recyklaci může pohybovat od 1,5 až 2 tisíc tun za rok. [2]

Trim vzniká i při výrobě VBS pro architektonické užití, ale jeho množství není příliš velké, z důvodů menší tloušťky používané PVB fólie jednak a dále z důvodu menšího či žádného zakulacení geometrie výsledného laminátu. Recyklace tohoto trimu se provádí jen v malé míře, materiál je vzhledem k nezabroušeným okrajům skla často velmi kontaminován skelnými částicemi právě při odřezávání okrajů. [2]

### 1.9.3 Rekuperát z automobilových skel

Jako všechny výrobky jsou i vrstvená bezpečnostní skla odsouzena ke své limitované životnosti a to zejména díky svému účelu, pro které byla vyrobena. Z titulu opotřebení nebo znehodnocení automobilu při nehodě vzniká velký objem automobilových skel, jež je možno, či spíše žádoucí, následně recyklovat. [2]

Při recyklaci použitých automobilů vzniká nutnost zpracování, je-li to možné, všech dílů autovraku k opětovnému využití materiálů. Tato povinnost se vztahuje i na čelní skla vyrobená vrstvením skel s PVB fólií. [2]

V laminovaném skle jsou dvě skla spojena PVB fólií silným adhezivním spojem. Tato adheze je však v procesu recyklace překážkou a to z důvodu obtížné separace anorganického skla a organické polymerní fáze – měkčeného PVB. Dnes je již problematika separace tohoto systému prostudována a v praxi se jí využívá ve značné míře.

Je možno tak získat čisté sklo, avšak polymer bývá právě sklem či jinými cizorodými látkami nabytými během užívání VBS znečištěn v takovém míře, že je pro další použití naprosto nevyhovující a končí většinou na skládkách, neboť z důvodu velkého množství zejména skla jej není možno spalovat. [2]

Recyklací předních autoskel se zabývají firmy po celém světě, např.: Magna, Shark Solutions, Nippon Sheet Glass, Slovakia Consulting, Sklopan Liberec 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 a ten je poté možno použít při výrobě lepidel či laků. [2]



*Obr. 11. Rekuperovaná PVB fólie  
z automobilních skel [2]*

Pokud bychom chtěli recyklovanou PVB fólii použít pro extruzi, resp. výrobu fólie určené pro další laminaci VBS, musela by být tato jen minimálně znečištěna sklem i ostatními přísadami, jejichž přítomnost by mohla mít za následek zhoršení světelné propustnosti, zvýšení zákalu recyklátu, zvýšení žlutosti fólie či jiné ovlivnění barevnosti. Pro zachování požadovaných mechanických, adhezivních a optických vlastností fólie, nesmí být tato chemicky ani fyzikálně degradována. [2]

K rekuperaci VBS lze použít dvou metod separace skla od PVB fólie:

1. suchý způsob separace
2. mokřý způsob separace

### ***1.9.3.1 Suchý způsob***

Suchý způsob rekuperace byl vyvinut firmou ZIPPE Industrieanlage, jeho principem je mechanické stírání skla suchou cestou. Tento postup využívá např. firma Sklopan Teplice při recyklaci plochého, drátového i vrstveného bezpečnostního skla. Produktem procesu je pouze čisté sklo, PVB fólie je natolik znečištěna, že je ukládána na skládkách. [2]

### ***1.9.3.2 Mokrý způsob***

Mokrý způsob je pro separaci skla z PVB fólie mnohem přijatelnější a to zejména proto, že voda je schopna zaručit výrazně efektivnější odplavení skelných střeptů a především má spolu se zvyšující se teplotou rušivý účinek na vodíkovou vazbu, která je, jak bylo uvedeno (1.7), zodpovědná za velikost adhezivního spoje mezi zbytkovými OH skupinami na řetězci polymeru a polárním sklem.

Je však třeba brát do úvahy ten fakt, že vyšší obsah vody způsobuje relativně velkou změnu mechanických, fyzikálních a chemických vlastností PVB fólie. Voda působí mezi molekulami jako změkčovadlo, což má za následek dočasné zblednutí fólie a snížení její pevnosti v tahu. [2, 13]

### ***1.9.3.3 Problémy recyklace***

Mokrý způsob separace skla od PVB fólie se v současné době jeví jako jediný použitelný pro dokonalou separaci a získání čistých složek jak anorganické, tak i organické fáze laminátu. Je třeba jej ještě důkladně studovat a po správné interpretaci chemismu procesu této separace stanovit přesný technologický postup.

Za nejzávažnější problémy recyklace PVB fólie automobilních skel považujeme:

- zbytkové sklo v množství více jak 0,1 % v matrici PVB, které nelze již dále separovat a tím se tento recyklát stává nevhodným pro opětovnou extruzi PVB fólie, neboť částice skla ve fólii zvyšují zákal u vyráběných VBS,
- zbytky tmelů z těsnění skel,

- barevný sluneční pás čelních skel, který pak ve směsi fólií znehodnotí jejich požadované optické vlastnosti,
- nedostatečná identifikace výrobce fólií, jejich chemicko-fyzikální vlastnosti a použité změkčovadlo. Míchání více typů není povoleno, mění se vlastnosti PVB.

Produkce PVB fólie, resp. odpadu z VBS 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 fólie pro bezpečnostní vrstvená skla. [2]

## 2 DEGRADACE POLYMERŮ

Ve srovnání s jinými látkami se polymery vyznačují značnou odolností vůči korozi. Vzhledem k této své vlastnosti našly uplatnění jako ochranné prostředky proti korozi jiných materiálů – kovů, dřeva, stavebních hmot, apod. [14]

Korozi polymerů lze definovat jako nežádoucí změnu jejich chemického složení, a proto i vlastností, způsobenou vnějšími podmínkami a vedoucí ke znehodnocení výrobku. Korozi mohou způsobit různé vlivy, např. povětrnostní, vlivy mikroorganismů, zvýšené teploty, chemických činidel. [15]

Polymerní materiály nejsou nikdy při svém praktickém použití vystaveny vlivu jediného degradačního faktoru, ale vždy jejich kombinaci. Některé z těchto faktorů mohou polymer degradovat, jak chemicky, tak fyzikálně či fyzikálně-chemicky, a to i současně. Některé faktory působí na polymer protichůdně a při jejich spojení je výsledná degradace polymeru menší, než když tyto působí izolovaně. V praxi většinou ale dochází k tomu, že jejich součinností je poškození polymeru větší. [14]

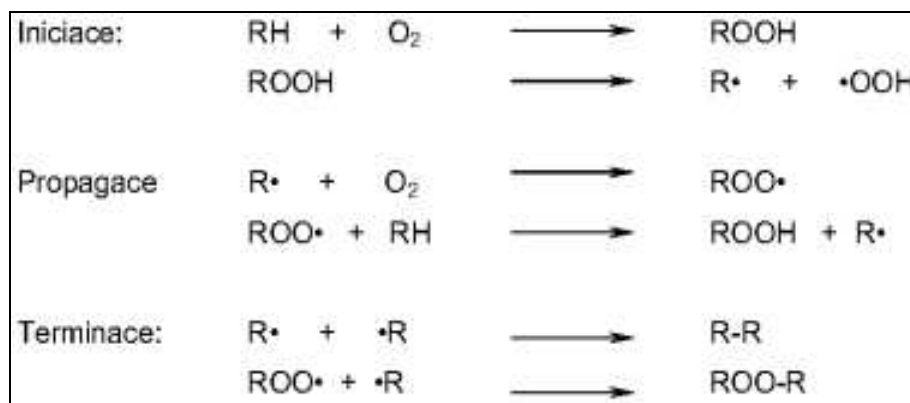
K nežádoucím změnám polymerních materiálů nedochází jen při aplikaci výrobků, ale může k ní docházet i v závěrečných fázích výroby nebo při zpracování polymeru a to nejčastěji vlivem tepelného nebo mechanického namáhání. V takových případech mluvíme zpravidla o degradaci polymeru. Je velmi žádoucí studovat průběh degradace, podmínky, při kterých k ní dochází a následnou vhodnou skladbou směsí či volbou zpracovatelských podmínek korozi a degradaci omezovat, nebo jim dokonce předcházet. [14]

Makromolekulární látky se chovají z hlediska chemické reaktivity podobně jako látky nízkomolekulární obdobného chemického složení. Odlišný je však průběh reakcí. Chemické reakce polymerů, na rozdíl od reakcí nízkomolekulárních látek, neprobíhají většinou v homogenním nýbrž v heterogenním systému. O průběhu těchto reakcí rozhodují především pochody, při kterých následkem tepelného pohybu makromolekul přechází určitá látka z jedné fáze do druhé ve směru nižší koncentrace nebo tlaku a tak postupně proniká hmotou polymeru. Tyto pochody zahrnuje pojem difúze. [14]

## 2.1 Degradace působením kyslíku

Vzdušný kyslík, oxidující zejména za zvýšených teplot některé nízkomolekulární látky, působí obdobným způsobem i na polymerní materiály. Na změny jejich fyzikálních vlastností má však nesrovnatelně větší účinek. Na odolnost polymeru vůči působení vzdušného kyslíku má významný vliv kromě chemického složení polymeru i difúze a rozpustnost kyslíku v polymeru, jež souhrnně charakterizujeme propustností polymeru pro kyslík.

Oxidace, v případě polymeru označována spíše jako tepelně oxidační degradace je autokatalytický proces. Náhodně vznikající hydroperoxydy a jejich rozkladné produkty, které tuto řetězovou radikálovou reakci iniciují, jsou zároveň jejími katalyzátory. Průběh autooxidace polymeru RH lze pospat následujícím schématem (Obr. 12).



Obr. 12. Schéma autooxidace polymeru [3]

Složitější poměry panují při oxidaci polymerů, jejichž makromolekuly obsahují heteroatomy. Např. v případě polyvinylchloridu nebo polychloroprenu komplikuje oxidaci ještě odštěpování chlorovodíku, tzv. dehydrochlorace, a s ní související vznik dvojných vazeb.

Některé polymery, např. epoxidové pryskyřice nebo polyakryláty, se oxidují pouze při vysokých teplotách. [6, 15, 14]



## 2.2 Degradace působením zvýšených teplot

Účinek zvýšené teploty se u polymerů může projevit dvojitým způsobem. V prvním případě polymer měkne, případně se přijatým teplem zvyšuje jeho kinetická energie až do míry, kdy překoná přitažlivé síly a polymer se začne projevovat jako kapalina. V druhém případě dochází ke změně struktury polymeru. Mluvíme o degradaci polymeru, ke které dochází buď depolymerizací, kdy se makromolekulární látky štěpí na nízkomolekulární produkty, eventuálně až na monomer, aniž se změní jejich chemické složení, nebo destrukcí, odštěpováním nízkomolekulárních zplodin a změnou chemického složení. Destrukce se může projevit, zejména v závěrečné fázi procesu, buď vznikem dvojných vazeb a následnou karbonizací polymerního systému, nebo vznikem intermolekulárních vazeb – síťováním. [3, 14]

K depolymerizaci dochází u polymerů, jejichž makromolekuly neobsahují skupiny schopné chemicky reagovat při teplotách depolymerizace, nebo je-li jejich vazebná energie příliš vysoká. Rychlost produkce monomeru při pyrolýze takových polymerů se vysvětluje řetězovou reakcí, při níž se začne uvolňovat monomer od konců makromolekulárních řetězců. To se týká např. polymethylmetakrylátu nebo polytetrafluorethylenu. [14]

Polymery, které obsahují snadno odštěpitelné reaktivní skupiny, uvolňují nízkomolekulární produkty (např. vodu, chlorovodík, alkohol), tj. destrukují dříve než by mohlo dojít k jejich depolymerizaci. Např. polyvinylchlorid a polychloropren se rozkládá za vzniku chlorovodíku, polyvinylacetát za vzniku kyseliny octové. [14]

Degradační síťování převládá nad štěpnými reakcemi např. při tepelném stárnutí pryží z homopolymerů a kopolymerů butadienu nebo v závěrečné fázi destrukce polyvinylchloridu. [14]

## 2.3 Degradace mechanickým namáháním

Při mechanickém namáhání, jako válcování, hnětení, mletí atd. dochází, zvláště za přítomnosti vzdušného kyslíku, k degradaci polymerních řetězců a k jejich zkracování. Tato mechanická degradace může probíhat jak radikálově, tak i iontově. Degradace probíhá iontově v případě, kdy jsou v makromolekule méně pevné iontové vazby, nebo když je pevnost těchto vazeb snížena polaritou prostředí.

Rychlost degradace je závislá především na frekvenci pohybu, teplotě, přítomnosti kyslíku, charakteru a velikosti částic přidávaných látek a samozřejmě na struktuře a složení polymeru. [3, 9, 14]

Je-li polymer vystaven současně působení chemického činidla či kyslíku a zároveň mechanickému namáhání, je korozní účinek daleko vyšší. Tomuto jevu říkáme koroze za napětí a je charakterizována vznikem jemných trhlinek, které postupně rostou a v místech nejvíce namáhaných může dojít až k praskání výrobků. Koroze za napětí některých polymerů je ovlivněna také způsobem a kvalitou jejich zpracování, zejména zpracovatelskou teplotou. [14]

Obecně se usuzuje, že nepříznivě působí takové zpracovatelské vlivy, které způsobují vzrůst vnitřního pnutí ve výrobku, tj. nesprávná rychlost ochlazování výrobku po jeho vytvarování, nevhodně na něj působící síly během další manipulace, ale i příliš velké napětí vzniklé během tvářecího procesu apod. [14]

## 2.4 Odolnost PVB proti degradaci

Chování měkčeného PVB připomíná pryž. U pryže je její elasticita dána síťováním, zatím co u PVB jde o případ dlouhých asymetricky zamotaných molekul, které jsou absolutně amorfní a navíc s přidavkem až 30 % změkčovadla. [16]

Podobnost PVB s pryží se usuzuje zejména na základě vysoké molekulové hmotnosti; PVB se dá oproti pryži tavit a přetvářet, je transparentní a částečně polární. PVB je citlivý na smykovou, oxidační, světelnou a tepelnou degradaci. [3]

Při přepracování za studena (do 100 °C) je PVB materiál namáhán na smyk, převažuje mechanické trhání řetězců, jež jsou velmi reaktivní a za přítomnosti vzdušného kyslíku téměř okamžitě reagují za vzniku peroxidových radikálů a hyperperoxidů. Tyto 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. [3, 16]

Při přepracování za tepla (nad 160 °C) materiál měkne, jeho namáhání na stříh a smyk se výrazně snižuje. Tento fakt má za následek snížení účinnosti plastikace materiálu při zpracovatelských operacích. Se vzrůstající teplotou, v přítomnosti kyslíku, se začíná

projevovat degradace termická a termooxidační. Intenzita této degradace je přímo úměrná vlivu mechanické energie, tepla a koncentraci kyslíku. [3, 16]

PVB materiál je rovněž citlivý na společné působení UV záření a kyslíku, kdy kombinací těchto degradačních faktorů dochází k fotodegradaci, polymer se radikálově štěpí za vzniku nestabilních peroxidových radikálů a hyperperoxidů a tyto vlivem působení kyslíku následně hydroxylově, karboxylově, karbonylově či ketonicky zakončují rozštěpený řetězec; snižuje se molekulová hmotnost materiálu. [16]

Vlivem hydrolyzy PVB se typický 1,3-dioxanový kruh na jeho řetězci rozkládá a eliminací vznikají nízkomolekulární látky jako butyraldehyd, butenal, kyselina octová a některé další degradační produkty. Na původním řetězci tak zůstane hydroxylová dvojná vazba, případně hydroxylová skupina. Voda je v PVB vždy absorbována ze vzduchu vlivem jeho hydroskopie. [3]

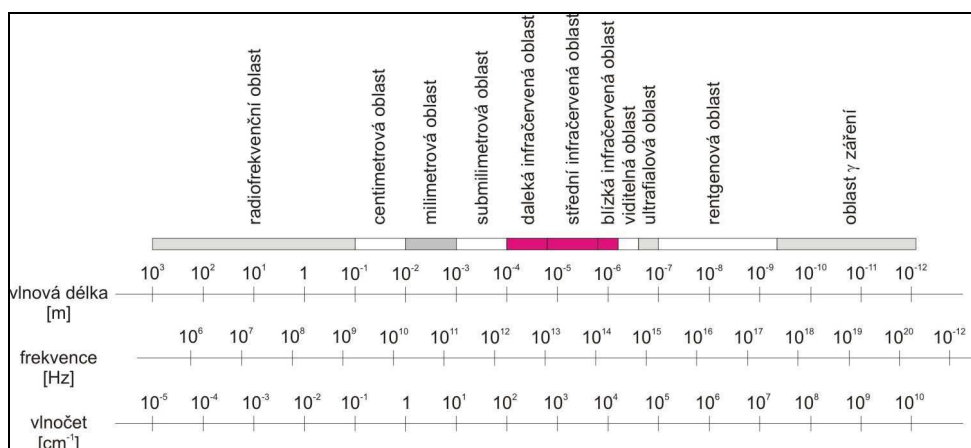
Ovšem při aplikacích PVB do laminovaných skel k těmto degradacím většinou nedochází. PVB fólie je mezi skly chráněna od působení vzdušného kyslíku i UV záření, jež běžné sodnovápenaté skla z velké části absorbují. Dále je PVB fólie mezi skly chráněna před degradací chemickou, fotodegradací, smykovou degradací, biodegradací a dalšími, které by mohly materiál jakkoliv poškodit. Vzhledem k přítomnosti termostabilizátorů v polymeru je zamezeno i tepelné degradaci vlivem slunečního záření. [16]

### 3 ANALYTICKÉ METODY

#### 3.1 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie patří do skupiny nedestruktivních analytických metod, kdy zkoumaný vzorek není analýzou nikterak poškozen, a přesto poskytuje informaci o svém složení. Získané hodnoty vibračních energií souvisí s pevností chemických vazeb a také s molekulovou geometrií a hmotnostmi jader, tedy s molekulovou strukturou. Tyto skutečnosti předurčují infračervenou spektroskopii jako vynikající experimentální techniku, která vedle kvantitativní a kvalitativní analýzy hraje důležitou roli při výzkumech molekulové dynamiky, chemických vlastností molekul, vlivu prostředí na studované molekuly a mnoho jiných oblastí. [18]

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. [17]



Obr. 13. Elektromagnetické spektrum [18]

Infračerveným zářením rozumíme elektromagnetické záření v rozsahu vlnočtů 12 500 až 20 cm<sup>-1</sup>, což odpovídá vlnovým délkám 800 nm až 0,5 mm. Infračervené záření tedy navazuje na záření viditelné na jedné straně a na záření mikrovlnné na straně druhé. Podle

vlnových délek dělíme infračervenou spektroskopii na dalekou (FIR z angl. far infrared), střední (MIR z angl. middle infrared) a blízkou (NIR z angl. near infrared) (Obr. 13).

Pro identifikaci a určování chemické struktury má největší význam střední infračervená oblast ( $4\,000 - 200\text{ cm}^{-1}$ ). [17, 18]

Při interakci infračerveného záření s molekulou bude absorbováno či emitováno pouze záření, jehož energie bude odpovídat rozdílu mezi jednotlivými vibračními hladinami příslušného oscilátoru. Pokud aktuální frekvence zdroje odpovídá určitému energetickému rozdílu hladin, dojde k absorpci a v infračerveném spektru se objeví absorpční pás. Infračervený spektrometr tak umožňuje měřit optické vlastnosti vzorků v závislosti na vlnočtu, resp. vlnové délce či frekvenci. [18]

Analytickým výstupem metody je infračervené spektrum, jež je grafickým znázorněním funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance ( $T$ ) nebo absorbance ( $A$ ), příp. reflektance ( $R$ ) na vlnočtu ( $\text{cm}^{-1}$ ) či na vlnové délce ( $\lambda$ ,  $\mu\text{m}$ ) dopadajícího záření. Transmitance je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem ( $\Phi$ ) k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje ( $\Phi_0$ ) (rovnice 1). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus  $1/T$  (rovnice 2).

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (1)$$

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \log \frac{1}{T} \quad (2)$$

Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnočty, jako převrácená hodnota vlnové délky, uvedená závislost energie na vlnočtu tak bude funkcí lineární. [17, 18]

Oblasti absorpcí označujeme jako absorpční pásy, které obvykle charakterizujeme polohou maxima a minima, resp. vlnočtem při výnosu v  $T$  proti vlnočtu, a relativní intenzitou. Použití transmitanční škály je vhodné pro kvalitativní interpretaci spekter, neboť jsou dobře patrné i slabé pásy, zatímco absorbanční škálu využíváme s výhodou při vyhodnocování kvantity. [18]

Z hlediska kvalitativní analýzy látek je infračervené spektrum ve svých detailech pro jednotlivé látky natolik charakteristické, že prakticky neexistují dvě sloučeniny, které by měly zcela shodné infračervené spektrum. Na druhé straně se jednotlivé funkční skupiny projevují ve spektru podobně a tak lze rozborem spektra zjistit přítomnost jistých funkčních skupin v molekule a též vyloučit výskyt jiných funkčních skupin. [18]

Absorpční pásy spadající do intervalu vlnočtu  $4\,000 - 1\,500\text{ cm}^{-1}$  jsou vhodné k identifikaci funkčních skupin (např. N-H, CH<sub>3</sub>, C=O, -OH aj.) a naopak pásy z oblasti  $1\,500 - 400\text{ cm}^{-1}$ , jež jsou nazývané jako fingerprint region (z češtiny oblast otisku palce), slouží pomocí digitalizovaných knihoven infračervených spekter k identifikaci analyzované látky. [17]

Měření infračervených spekter se provádí na třech základních typech přístrojů: disperzních, nedisperzních a interferometrických. U disperzního spektrometru je zdrojem záření keramická tyčinka na jejímž povrchu či uvnitř je navinut odporový drát, který po rozžhavení na teplotu  $1\,000 - 1\,400\text{ °C}$  emituje záření v oblasti infračerveného spektra. Záření prochází vzorkem, přivádí se na vstupní štěrbinu monochromátoru, jehož funkcí je rozklad neboli disperze infračerveného záření na difrakční mřížce. [18]

Nedisperzní spektrometr má v podstatě podobnou konstrukci jako disperzní typ, zdrojem záření jsou vysoce monochromatické lasery. [18]

Zdrojem záření interferometrického spektrometru je stejně jako u disperzního keramická tyčinka emitující spojitě záření v infračervené oblasti. Na rozdíl od disperzního přístroje obsahuje tento typ spektrometru interferometr pracující na principu interference spektra. Nejčastějším interferometrem je tzv. Michelsonův interferometr, jehož hlavními částmi jsou dělič paprsků, pohyblivé a pevné zrcadlo.

Výstupem je interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem obsahující veškeré spektrální informace. Z jednoho pohybu zrcadla je získán jeden interferogram, který se Fourierovou transformací převádí z časové škály do frekvenční nebo vlnočtové na spektrum odpovídající jednomu skenu. S opakovaným pohybem zrcadla jsou zaznamenávány další interferogramy, z nichž je pak spočítán průměrný interferogram, který se Fourierovou transformací převede na spektrum, které má na ose x vlnočtovou stupnici. Přístroje pracující na tomto principu se označují jako infračervené spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR spektrometry) (Obr. 17). [18]

### 3.2 Viditelná spektrometrie – měření propustnosti pro světlo a absorbance

Spektrofotometrie ve viditelné oblasti spektra (VIS) je založena na principu schopnosti molekul pohlcovat elektromagnetické záření. Příjem kvanta elektromagnetického záření přivede molekulu do vyššího (excitovaného) stavu. Protože molekuly mohou existovat pouze v určitých energetických stavech, absorbují elektromagnetické záření pouze určitých vlnových délek. Jestliže má molekula možnost přejít ze stavu s nižší energií ( $E_q$ ) do stavu s energií vyšší ( $E_p$ ), absorbuje molekula záření o frekvenci  $\nu$ , která právě odpovídá rozdílu energií mezi energetickými hladinami  $E_q$  a  $E_p$  obou kvantových stavů podle Planckovy podmínky (rovnice 3).

$$\Delta E = E_p - E_q = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3)$$

V uvedené rovnici představuje  $c$  rychlost světla,  $\nu$  vlnovou délku a  $h$  Planckovu konstantu. [24]

Je tedy zřejmé, že vzdálenost dvou energetických hladin, mezi kterými molekula přechází, přímo určuje vlnovou délku elektromagnetického záření, které molekula absorbuje.

Elektronové přechody zapříčiňují absorpci ultrafialového (190 až 400 nm) a viditelného záření (400 až 800 nm). Látky, které absorbují viditelné světlo jsou barevné. Absorpci lze měřit na přístrojích, které nazýváme absorpční spektrofotometry. [24]

Obdobně jako v infračervené spektroskopii (3.1) se při měření propustnosti pro světlo porovnává tok záření vstupujícího ( $\Phi_0$ ) s tokem záření prošlým vzorkem ( $\Phi$ ), které je ochuzeno o odražené, absorbované a rozptýlené záření. Podíl zářivých toků nazýváme propustnost nebo transmittance ( $T$ ) a je uváděna většinou v procentech (rovnice 1); pokud je absorpce záření nulová, pak je transmittance stoprocentní. Propustnost je také uváděna jako absorbance ( $A$ ), což je záporný dekadický logaritmus transmittance (rovnice 2). [24]

Závislost transmittance či absorbance na vlnové délce (resp. vlnočtu či frekvenci) nazýváme absorpční spektrum; to je tvořeno absorpčními pásy, jež charakterizujeme polohou jejich maxima, molárním absorpčním koeficientem v maximu a tvarem. [24]

Absorpční spektrum slouží v kvalitativní analýze k identifikaci sloučenin, zejména organických, s chromoforními skupinami (tj. skupinami, které jsou příčinou zbarvení

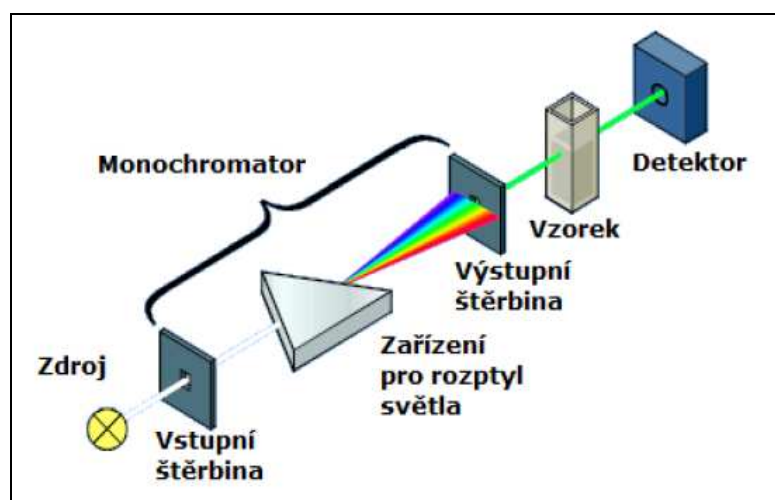
molekul), jako např. C=O, N=N, N=O, konjugovanými dvojnými vazbami apod. V takových seskupeních může docházet k četným energetickým přechodům, a proto molekuly obsažené v těchto sloučeninách absorbují ve viditelné či ultrafialové oblasti. [24]

V kvantitativní analýze a u většiny absorpčních metod se absorbance stanovuje dle Lambertova-Beerova zákona (rovnice 4), jež je matematickým vyjádřením závislosti absorbance při určité vlnové délce na koncentraci ( $c$ ) a tloušťce absorbující vrstvy ( $l$ ). [24]

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

Konstantou v této rovnici je molární absorpční koeficient ( $\varepsilon_{\lambda}$ ), který má rozměr  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Tato závislost platí pro monochromatické záření při nízkých koncentracích (řádově menších než  $10^{-2}$  mol/l). Při vyšších koncentracích můžeme pozorovat jisté odchylky od Lambertova-Beerova zákona a dochází-li k jiným interakcím látky (např. fluorescence, fosforescence apod.) neplatí tento vůbec. Ve většině případů je však možné zákon využít pro zjištění koncentrace látky v roztoku. Proto má absorpční spektrometrie rozsáhlé využití při kvantitativní analýze. [24]

Absorpční spektrofotometr je zpravidla tvořen čtyřmi základními částmi: zdrojem záření, monochromátorem, absorpčním prostředím a detekčním systémem (Obr. 14).



Obr. 14. Schéma absorpčního spektrofotometru [9]

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 štěrbinu na štěrbinu výstupní. Absorpčním prostředím je kyveta s měřeným, příp. srovnávacím roztokem či měřená látka v tuhém stavu ve vhodné mechanické úpravě. Detekční 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. [24]

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. [24]

### 3.3 Stanovení odrazové pružnosti

Zkouška odrazové pružnosti patří mezi rychlé a jednoduché metody k určení schopnosti materiálů absorbovat, resp. vracet mechanickou energii při deformaci rázem. Zkušební zařízení pro odrazovou pružnost jsou v podstatě dvojího druhu, podle Shoba či Lüpkeho. Měřicí přístroj podle Shoba slouží pro měření odrazové pružnosti při běžných teplotách, zařízení podle Lüpkeho pak pro měření v širším intervalu teplot. [19]

Postup pro měření odrazové pružnosti na přístrojích typu Lüpke a Shob, včetně tvarů a rozměrů zkušebních těles a způsobů vyhodnocení zkoušky podrobně popisuje ČSN 62 1480. [19]

K měření se používá princip kyvadlového kladiva, které dopadá na zkoušený materiál z určité výšky. Odrazová pružnost ( $R_S$ ) se pak vyhodnocuje jako poměr výšky odrazu nárazníku kyvadla po nárazu  $h_r$  (mm) k výšce zdvihu nárazníku kyvadla ve výchozím postavení  $h_0$  (mm) podle vztahu (rovnice 5): [20, 25]

$$R_S = \frac{h_r}{h_0} \cdot 100 \quad (5)$$

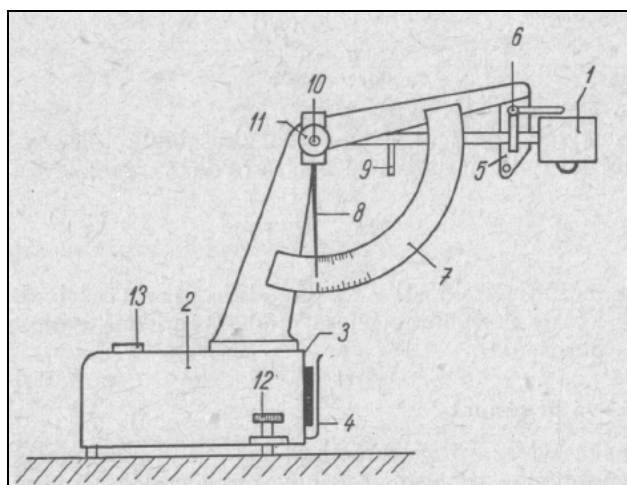
Odrazová pružnost je tedy poměr energie vrácené k energii dodané při rázu, vyjádřený v procentech a je mírou dynamických elastických vlastností materiálu. [19]

Naměřené číselné hodnoty odrazové pružnosti závisí na typu přístroje. U metody Lüpkovy jsou zaručeny minimální vedlejší ztráty energie, naopak u Shobova přístroje dochází ke ztrátám energie jednak v materiálu a také v ložisku přístroje. [20]

Zkušební těleso musí mít určitou minimální tloušťku, aby výsledek měření byl na ní nezávislý. Při nárazu kyvadla vzniká v materiálu elastická vlna, která postupuje na druhou stranu zkušebního tělesa, odráží se zpět a při jeho malé tloušťce se vzhledem k interferenci dodatečně ztrácí ještě část energie právě se odrážejícího kyvadla. [22]

### 3.3.1 Stanovení odrazové pružnosti podle Shoba

Metoda stanovení odrazové pružnosti podle Schoba slouží hlavně pro rychlou kontrolu materiálů, zejména v gumárenských závodech. Kladivo s nárazníkem ve tvaru ocelové kuličky o průměru 7,5 mm má potenciální energii 0,5 J a rychlost pádu z vyšší polohy je asi 2 m/s. Po dopadu kyvadlo unáší zpět i ručičku, která zůstane stát ve výšce odrazu a slouží k odečtení naměřené hodnoty na stupnici přístroje. Dělení stupnice přístroje je již provedeno v procentech dopadové výšky a slouží tak k přímému odečtení hodnot měřené odrazové pružnosti. [20, 21, 22]



Obr. 15. Schobův přístroj pro stanovení odrazové pružnosti [22]

Zkouška se provádí většinou při 20 °C, výsledná hodnota odrazové pružnosti je aritmetickým průměrem ze tří stanovení udávaném v procentech. Schéma Schobova přístroje znázorňuje obrázek (Obr. 15). [20, 21, 22]

### 3.4 Stanovení tvrdosti

Obecně lze tvrdost definovat jako odpor materiálu proti vniknutí jiného, tvrdšího tělesa. Principem měření tvrdosti je vtláčení zkušebního tělíska s hrotem různého tvaru definovanou silou do zkoušeného materiálu. Měří se hloubka vniknutí tělíska do materiálu nebo plocha vtisku. Tvrdost je tedy vlastností spíše povrchu materiálu. [22, 23]

Polymerní materiály jsou houževnaté, v případě pryže i pružné, jejich povrchy se více či méně deformují. Tvrdostní zkoušky se proto vyvinuly v měření odporu celého objemu proti vtláčování tvrdých těles definovaných tvarů a rozměrů. [22]

U kovů může být měřen důsledek vniknutí až po skončení zatížení, protože podíl elastické deformace zde nehraje roli. Tvrdost se tak vyhodnocuje na základě velikosti stopy, kterou čidlo na povrchu kovového materiálu zanechalo. U elastomerů musí být naopak celkové vniknutí zkušebního tělíska měřeno po definované době a při zatížení, protože v materiálu nelze při odlehčení deformaci změřit. Pro termoplasty a reaktoplasty, u kterých musí být uvažován jak podíl trvalé, tak elastické deformace, byly vyvinuty metody, při kterých se vniknutí měří především při zátěži. [19, 22, 23]

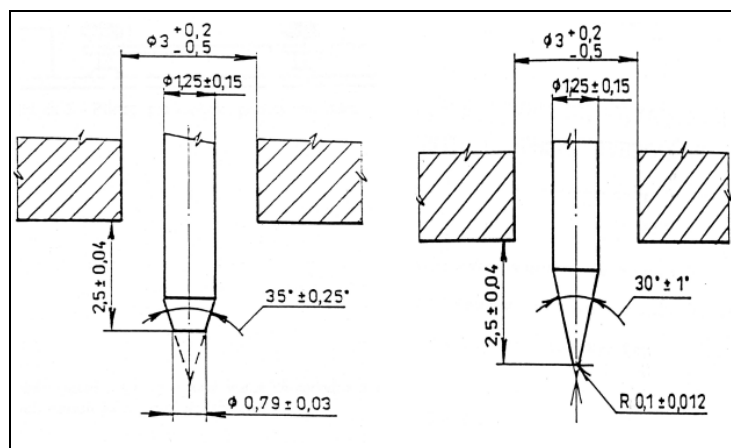
Požívanými normovanými metodami pro plasty jsou měření tvrdosti podle Brinella, Vickerse, Rockwela, Shore, apod. Každá z těchto metod je dále dělena v závislosti na použitém tlaku a tvaru použitého zkušebního tělíska i na rozměrech zkoušeného vzorku.

Při posuzování hodnot tvrdosti naměřených různými metodami je třeba si uvědomit, že hodnoty tvrdosti jsou srovnatelná čísla pouze v rámci využití stejných přístrojů a měřících postupů. Účel a použití jednotlivých měřících metod je obsažen v předpisech norem. [19, 22, 23]

### 3.4.1 Stanovení tvrdosti metodou Shore

Podstatou zkoušky Shore je měření odporu materiálu proti vtlačování hrotu předepsaného tvaru. Tvrdost se odvozuje od hloubky vtisku. Hodnota tvrdosti je nepřímo úměrná hloubce vtlačení hrotu, závisí na modulu pružnosti a viskoelastických vlastnostech materiálu. Přístrojů na měření tvrdosti Shore je celá řada pro různé rozsahy a dnes se nejvíce využívají typy A a D (Obr. 16). Výsledkem zkoušek je pak hodnota tvrdosti uvedená v jednotkách dle použitého typu měření Shore. Měření tvrdosti Shore D je vhodné v případech, kdy tvrdost daného materiálu překročí 90 jednotek stupnice tvrdosti Shore A. [17, 22, 25]

Charakteristické pro tuto metodu je jednoduchá obsluha přístroje, přímé zobrazení tvrdosti a možnost provádět měření na výrobcích mimo laboratoř tak, že se přístroj jednoduše přiloží k měřenému výrobku. [23]



Obr. 16. Zkušební hrot tvrdoměru typu A a D [17]

Těleso zkoušeného materiálu musí být hladké, rovné a bez viditelných defektů. Velikost se musí volit tak, aby jednotlivá měření byla v místech vzdálených minimálně 12 mm od okraje a od sebe minimálně 6 mm. Tloušťka musí být nejméně 6 mm; je povoleno skládání několika tenčích vrstev, aby se předepsané tloušťky dosáhlo. [17, 23]

Při měření se zkoušený materiál položí na podpěrnou podložku, přitlačí se měřící hlava se zkušebním hrotem a po stanoveném času působení přitlačné síly se odečte přímo naměřená

tvrdost. Tvrdost se odečítá po 1 vteřině od okamžiku přiložení zatížení na zkoušené těleso. U materiálů, kde dochází k dalšímu vtlačování hrotu, se tvrdost odečítá za 15 s. [17, 23]

Výstupem zkoušky je hodnota tvrdosti představující aritmetický průměr nejméně tří měření, povolená odchylka jednotlivých měření od průměru nesmí být větší než 5 %. [22]

Podmínky měření tvrdosti metodou Shore pro plasty a výrobky z plastů, včetně postupů, tvarů a rozměrů zkušebních tělísek, způsobu vyhodnocení zkoušek a srovnatelnosti se zkouškami jinými udává norma ČSN EN ISO 868; pro pryž a výrobky z pryže pak norma ČSN ISO 7619.

## 4 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je studium působení degradačních vlivů na změnu chemické struktury a změnu mechanických a fyzikálních vlastností vysokomolekulárního měkčeného polyvinylbutyralu.

Vstupní PVB materiál bude podroben smykové, termické a termooxidační degradaci, simulující postupy přepracování v průmyslu. Bude sledována degradabilita PVB a použitého změkčovadla v daných podmínkách namáhání.

Vzhledem k aplikaci PVB do čelních skel automobilů, musí mít přepracovaná fólie vlastnosti podobné čistému PVB. Předpokladem je dobrá houževnatost a pružnost, materiál by si měl zachovat optimální optické vlastnosti a nežádoucí je změna chemické struktury.

Vliv degradačních faktorů bude studován na základě zkoušek tvrdosti, odrazové pružnosti, optické parametry materiálu PVB budou sledovány propustností pro světlo, absorbancí a vyhodnocením míry zbarvení. Spektrální analýza by měla dále určit, změnu chemické struktury, jaké vznikají či zanikají specifické funkční skupiny.

Na základě provedených zkoušek a měření bude určena vhodná přepracovatelská technika, resp., degradační faktor mající na materiál PVB nejmenší vliv.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 POUŽITÝ POLYMERNÍ MATERIÁL A PŘÍSTROJE

### 5.1 Polymerní materiál

- Polyvinylbutyralová fólie typu Butacite B5 (výrobce DuPont) s obsahem hydroxylových neacetylovaných skupin 18 – 18,5 %, obsahem acetátových skupin menším než 2 %. Fólie byla měkčena 28 % změkčovadla pod označením 3GO, což je triethylenglykol-di(2-ethylhexoát).
- Vstupní adheze materiálu byla 7 / 5,5.
- Obsah vody při běžné relativní vlhkosti vzduchu 30 – 50 % = 0,5 – 0,9 %.
- Optické vlastnosti fólie o tloušťce 1,05 mm mezi dvěma skly tloušťky 2,1 mm jsou 90,1 % transmitance a 0,80% zákal.
- Index toku taveniny (dle EN ISO 1133) = 5,4 g / 10 min.
- Napětí při protažení vzorku =  $247 \pm 0,5$  %.
- Žlutost měřená ve 1,0 mm fólii = 0,1 (-).
- Hustota PVB fólie = 1,05 g / cm<sup>3</sup>

### 5.2 Přístroje a vybavení

- Laboratorní dvouválec, rozměry válce 150 x 400 mm, frikce 1:1,2
- Brabender, Plasti-Corder PL 2000
- Laboratorní ruční lis
- Laboratorní hydraulický lis
- Analytické váhy, ALJ 220 – 4NM, Kern
- Laboratorní předvážky, 440 – 33, Kern
- Sušárna horkovzdušná, Binder WTB
- Elastomer Shob, WMP Rauenstein, Německo



- FTIR spektrometr Avatar 320, Nicolet, software Omnic v. 7
- Tvrdoměr BS61, Bareiss Pruefgerätebau GMBH, Německo
- Spektrofotometr Unicam Helios ε, software Vision Lite
- Běžné laboratorní sklo a vybavení

## 6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

### 6.1 Příprava na Brabenderu

Příprava vzorků pro další měření představovala v tomto případě řízenou termooxidační degradaci vstupního polymerního materiálu v hnětací komoře laboratorního hnětiče Brabender, komora byla vybavena dvěma otáčejícími se hnětadly typu W50. Vyhřívání komory bylo realizováno topnými pásy.

Vzorky PVB byly degradovány za podmínek, kdy konstantní byla navážka materiálu 40 g, doba míchání vzorku v komoře 10 minut a otáčky hnětadel 60 ot / min. Proměnnou veličinou byla teplota, ta byla nastavena na hodnoty 100, 130, 160, 190, 220 a 250 °C. Komora byla při míchání zaplněna asi ze  $\frac{3}{4}$ .

Na Brabenderu byla degradována PVB fólie s obsahem vody 0,5 %.

### 6.2 Příprava na ručním lisu bez přístupu vzduchu

Vzorky byly připraveny termickou degradací na ručním laboratorním lisu za zvýšených teplot a tlaku. Před samotným lisováním byla PVB fólie vzhledem ke své přirozené hydrokopicitě sušena v sušárně při teplotě 80 °C, po dobu 20 minut, aby bylo zabráněno případnému vzniku vzduchových bublinek při lisování, jež by ztěžovaly následná měření.

Lisování bylo realizováno na ručním lisu při tlaku kolem 1 MPa a teplotách 160, 190, 220, 250 a 300 °C. Doba lisování byla stanovena na 25 minut.

Jako forma byl použit kovový rámeček o rozměrech 125 x 125 mm, tloušťce 5,8 mm a dvě kovové desky. Jako separační prostředek mezi deskami a lisovaným materiálem byla použita PET fólie. Navážka PVB fólie pro přípravu vzorků byla 95 g. Chlazení po lisování bylo prováděno na hydraulickém lisu.

### 6.3 Příprava na laboratorním dvouválci

Vzorky pro měření odolnosti PVB fólie proti smykovému namáhání byly připraveny degradací vstupního materiálu na laboratorním dvouválci s ohřevem válců. Nejprve byl realizován pokus degradovat PVB fólii na studených válcích za předpokladu že disipací dojde k uvolnění potřebného množství tepla. Avšak namáhání materiálu bylo natolik velké, že i když byl materiál nad teplotou skelného přechodu o 12 °C, drotil se a nebylo jej možné opásat kolem válců. Proto byly následně válce ohřáty na teplotu kolem 50 °C.

Při této teplotě byl již materiál přepracovatelný a bylo jej možné válcovat obdobně jako kaučuk.

Nejprve bylo testováno přepracování při teplotě 50 °C. Vstupní studený materiál se na válcích ihned ohřál vlivem tepelného přechodu z vyhřátých válců a vlivem tepelné disipace. Konečná teplota PVB po 10 minutovém válcování byla 70 °C. Tato teplota byla dostatečná pro další válcování bez ohřevu válců; válce byly temperovány dále vlastní disipací vzniklé přepracováváním dalších násad vzorků PVB. Po dalších 10 minutách byla teplota PVB 78 °C.

Při teplotách nad 80 °C se pak PVB lepil na oba válce, jeho další válcování tak bylo výrazně znesnadněno a test byl ukončen.

### 6.4 Úprava vzorků pro další měření

Pro všechna následující měření vlivu degradačních faktorů na vlastnosti PVB, tj. měření tvrdosti, odrazové pružnosti, propustnosti pro světlo a infračervenou spektroskopii, byly zhotoveny z již degradovaného PVB (6.1, 6.2, 6.3) destičky lisováním, stejným postupem a na stejném zařízení jako bylo popsáno v jedné z předchozích kapitol (6.2).

Lisování probíhalo při teplotě 130 °C a době 5 minut. Lisovací rámeček měl rozměry 125 x 125 mm a tloušťku 1 mm; navážka materiálu byla 19 g.

Z vylisovaných destiček byly poté zhotoveny vzorky o rozměrech 40 x 40 mm a tloušťce 1 mm. Tyto byly poté použity pro měření tvrdosti a odrazové pružnosti.

Pro stanovení propustnosti pro světlo a infračervenou spektroskopii byly zhotoveny z destiček vzorky o rozměrech 10 x 40 mm a tloušťce 1 mm.

## 7 METODY STANOVENÍ

### 7.1 Infračervená spektroskopie

Pro měření infračervených spekter byl použit FTIR spektrometr firmy Nicolet, AVATAR 320 (Obr. 17). Měření bylo provedeno metodou zeslabeného úplného odrazu – ATR (z angl. Attenuated Total Reflection), počet skenů 32, rozlišení 2 a rozsah měření 4000 – 500 nm. Pro vyhodnocení naměřených hodnot byl použit software Omnic verze 7.



*Obr. 17. FTIR spektrometr  
AVATAR 320 firmy Nicolet*

Na počátku zkoušky a dále po proměření každého vzorku PVB bylo změřeno tzv. pozadí. Naměřené hodnoty pozadí se prostřednictvím software odečítají od hodnot vzorků PVB, aby přítomnost např. vzdušné vlhkosti nezkreslovala infračervená spektra měřeného PVB.

## 7.2 Stanovení propustnosti pro světlo

Světelná propustnost se vyjadřuje v hodnotách transmitance  $T$ , což představuje procento neabsorbovaného světla při průchodu vzorkem.

Použitým přístrojem byl spektrofotometr Unicam Helios  $\epsilon$  (Obr. 18), což je jednopaprskový spektrofotometr pracující ve viditelné oblasti spektra se štěrbinou 8 nm. Přístroj měří světelnou propustnost v rozsahu vlnových délek 325 – 1100 nm. Výsledky měření byly odečteny ve viditelné oblasti světla v rozmezí 380 – 780 nm. Pro vyhodnocení světelné propustnosti byl použit software Vision Lite.



*Obr. 18. Spektrofotometr Unicam Helios  $\epsilon$*

Vzorky PVB musí být před měřením důkladně očištěny, prosté všech mechanických nečistot, které by způsobovaly zkreslení naměřených hodnot.

## 7.3 Stanovení absorbance

Absorbance byla stanovena na základě měření světelné propustnosti, jako záporný dekadický logaritmus transmitance (rovnice 2). Měření probíhalo na přístroji Unicam Helios  $\epsilon$  (Obr. 18), k vyhodnocení byl využit software Vision Lite. Absorbance byla hodnocena v úseku hodnot vlnových délek 380 – 780 nm.

## 7.4 Stanovení odrazové pružnosti

Stanovení odrazové pružnosti bylo provedeno z důvodu posouzení vlivu degradačních procesů na obsah změkčovadla v PVB vzorcích. Zkouška byla provedena na elastomeru Shob firmy WMP Rauenstein (Obr. 19). Metodika měření byla v souladu s normou ČSN 62 1480.



Obr. 19. Elastomer Shob

Zkušební tělíska měla rozměry 40 x 40 mm, tloušťku 3 mm, vzniklou vrstvením 3 vzorků.

Zkušební tělísko bylo upnuto do přístroje a proveden tzv. slepý pokus, teprve poté se stanovila třikrát hodnota odrazové pružnosti. Výstupem zkoušky je aritmetický průměr ze tří měření pro každý vzorek zvlášť.

## 7.5 Stanovení tvrdosti Shore D

Tvrdoost byla měřena dle normy ČSN EN ISO 868 na tvrdoměru BS61 firmy Bareiss Pruefgerätebau GMBH (Obr. 20). Důvodem měření bylo obdobně jako u stanovení odrazové pružnosti, posouzení vlivu degradačních procesů na obsah změkčovadla.

Vzorky měly rozměr 40 x 40 mm a tloušťku 1 mm, zkušební tělísko pro stanovení tvrdosti bylo složeno ze šesti vzorků tak, aby byla dosažena nutná minimální tloušťka 6 mm.



*Obr. 20. Tvrdoměr BS61*

Zkušební tělísko bylo zatíženo při měření silou 37,5 N, hodnoty tvrdosti Shore D byly odečítány v čase 1 a 15 s. Měření bylo provedeno pětkrát pro každý vzorek zvlášť a výstupem je aritmetický průměr těchto měření.

## 8 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 8.1 Vliv degradace na obsah změkčovadla

Studovaný materiál PVB byl měkčen 28 % změkčovadla pod označením 3GO, což je triethylenglykol-di(2-ethylhexoát). Změkčovadlo je v PVB fólii nezbytně nutné pro vytvoření dobrých zpracovatelských a aplikačních podmínek. Zejména ovlivňuje její pružnost a houževnatost.

Změna obsahu změkčovadla vlivem degradace materiálu byla usuzována na základě zkoušek odrazové pružnosti na přístroji Shob a na základě měření tvrdosti Shore D.

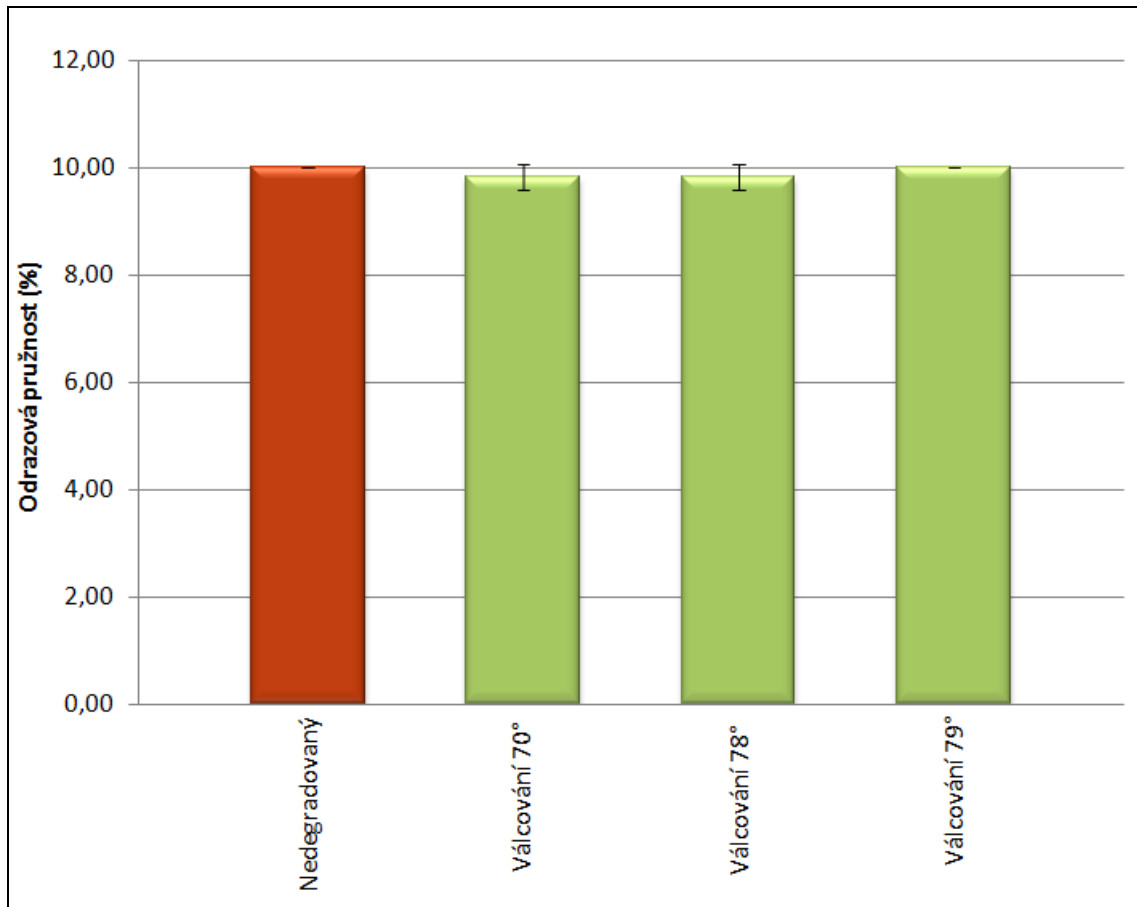
Naměřené hodnoty a interpretace výsledků jsou uvedeny v následujících kapitolách.

#### 8.1.1 Zkoušky odrazové pružnosti

Tab. 1: Hodnoty měření odrazové pružnosti

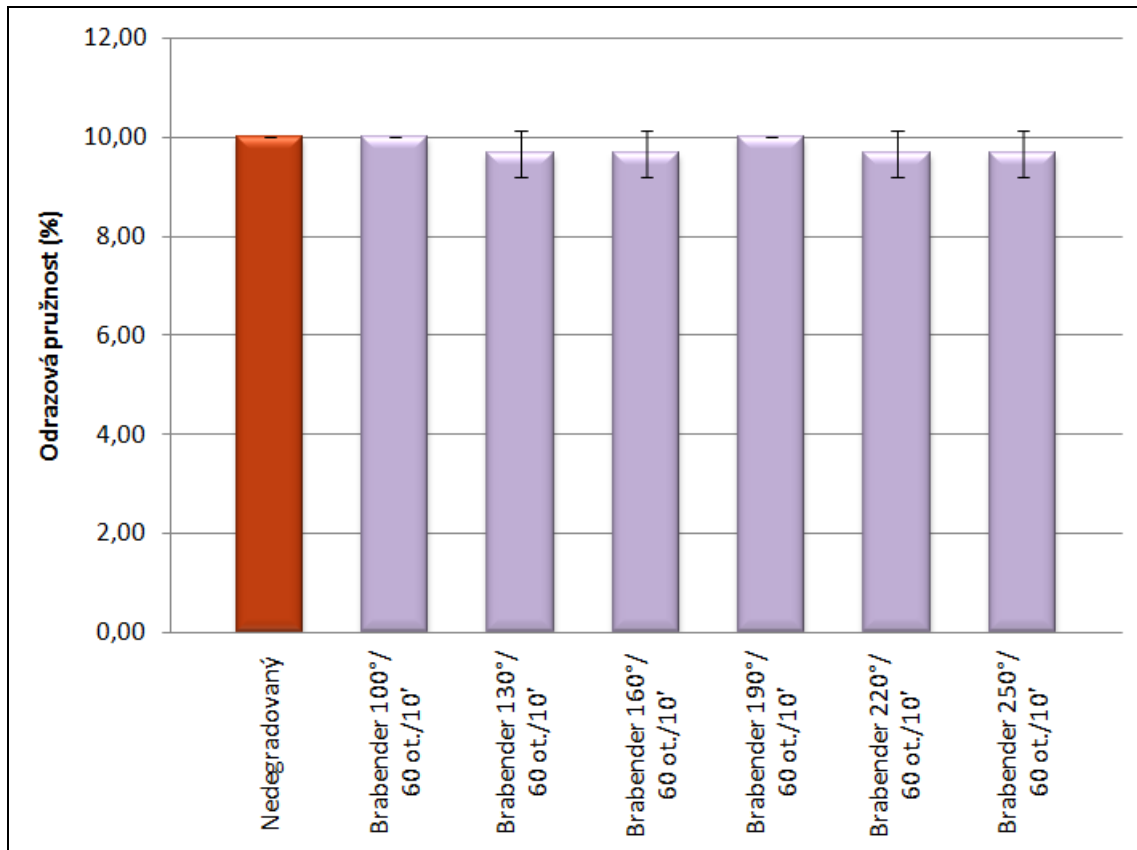
Vzorek			Naměřené hodnoty odrazové pružnosti (%)			Průměrná hodnota odrazové pružnosti (%)	Odchylka měření
zpracování	teplota (°C)	namáhání					
Nedegradovaný			10,00	10,00	10,00	10,00	0,00
Lisování	160	25 minut	9,00	10,00	10,00	9,67	± 0,47
	190		9,50	10,00	10,00	9,83	± 0,24
	220		10,00	9,50	9,50	9,67	± 0,24
	250		8,00	8,00	8,00	8,00	0,00
	300		5,00	6,00	6,00	5,67	± 0,47
Válcování	70	10 minut	9,50	10,00	10,00	9,83	± 0,24
	78	10 minut	10,00	10,00	9,50	9,83	± 0,24
	79	14 minut	10,00	10,00	10,00	10,00	0,00
Brabender	100	60 ot./min. 10 minut	10,00	10,00	10,00	10,00	0,00
	130		10,00	10,00	9,00	9,67	± 0,47
	160		10,00	9,00	10,00	9,67	± 0,47
	190		10,00	10,00	10,00	10,00	0,00
	220		9,00	10,00	10,00	9,67	± 0,47
	250		10,00	9,00	10,00	9,67	± 0,47





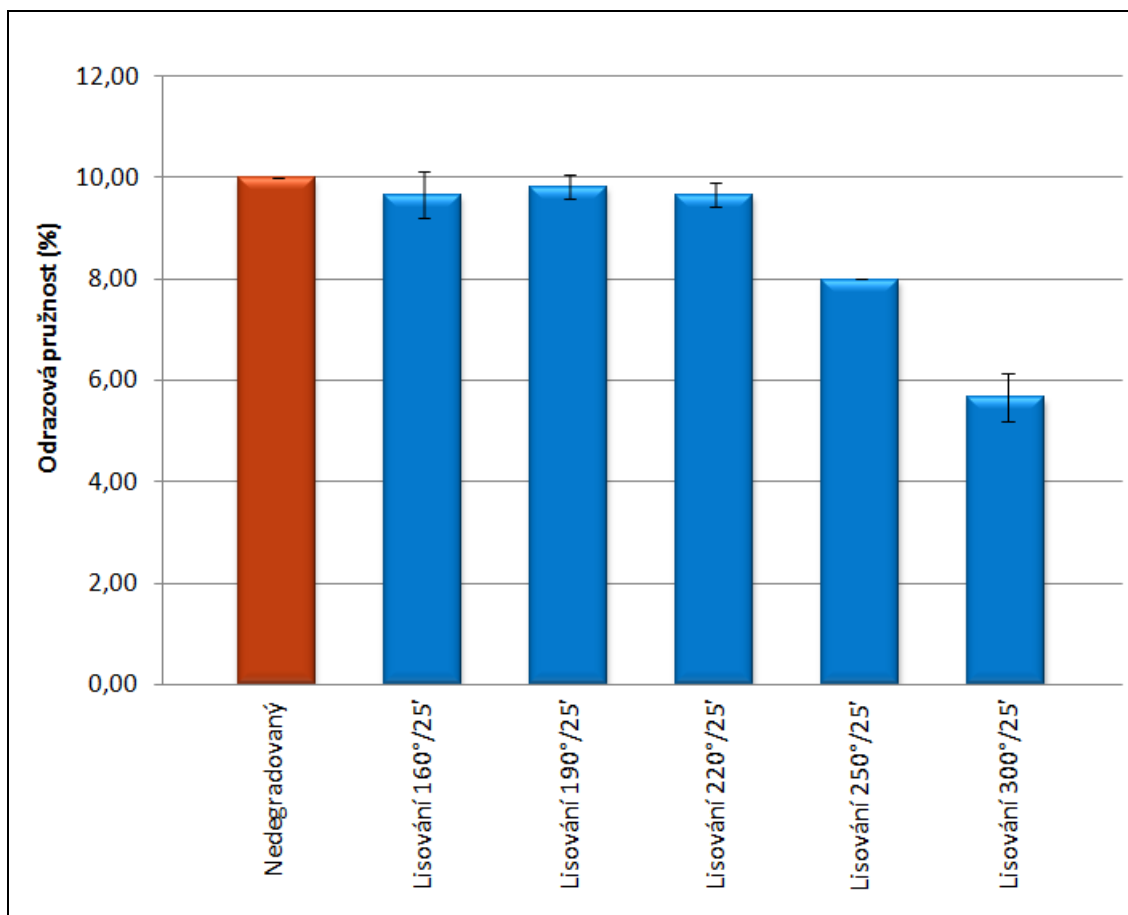
Obr. 21. Odrazová pružnost – degradace smyková

Vzorky PVB materiálu, které byly degradovány smykovým namáháním na laboratorním dvouválci, nezaznamenaly v podstatě žádnou změnu obsahu změkčovadla v porovnání s nedegradovaným vzorkem PVB. Odrazová pružnost byla stejná jako u referenčního nedegradovaného materiálu a drobné odchylky byly způsobeny zřejmě chybou měření (Obr. 21). Lze tedy usuzovat, že smykové namáhání materiálu PVB v daném rozmezí teplot a za daných podmínek nemá vliv na změnu odrazové pružnosti a tudíž ani na změnu obsahu změkčovadla.



Obr. 22. Odrazová pružnost – degradace termooxidační

PVB materiál byl na hnětiči Brabender degradován společným působením teploty a kyslíku. U takto připravených vzorků, obdobně jako u vzorků degradovaných smykovým namáháním, nebyla zaznamenána měření odrazové pružnosti žádná podstatná změna v porovnání s nedegradovaným vzorkem PVB. Odrazová pružnost nedegradovaného materiálu PVB byla 10 %, hodnoty u vzorků degradovaných na Brabenderu se od této hodnoty takřka nelišily a vzhledem k odchylce měření je můžeme považovat za srovnatelné (Obr. 22). Je tedy patrné, že obsah změkčovadla se v daném rozmezí teplot a za daných podmínek, vlivem termooxidační degradace nemění.



Obr. 23. Odrazová pružnost – degradace termická

Termická degradace PVB materiálu byla realizována působením zvýšené teploty a tlaku bez přístupu kyslíku na laboratorním lisu. Zatímco lisovací tlak 1 MPa a doba lisování 25 minut byly konstantní, proměnou byla teplota lisování. Lisování bylo provedeno při teplotách 160, 190, 220, 250 a 300 °C.

Zatímco u vzorků lisovaných při teplotách 160, 190 a 220 °C nezaznamenalo měření odrazové pružnosti žádnou výraznou změnu obsahu změkčovadla oproti nedegradovanému vzorku a vzhledem k odchylce měření můžeme drobné rozdíly zanedbat, jinak tomu bylo u vzorku lisovaných při teplotě 250 a 300 °C.

U materiálu, jež byl vystaven teplotě lisování 250 °C, poklesla hodnota odrazové pružnosti o 20 % oproti nedegradovanému PVB materiálu (Obr. 23). Ještě výraznější pokles byl zaznamenán měřením vzorku, jež byl lisován při teplotě 300 °C, zde byla změna hodnoty odrazové pružnosti 43 %.

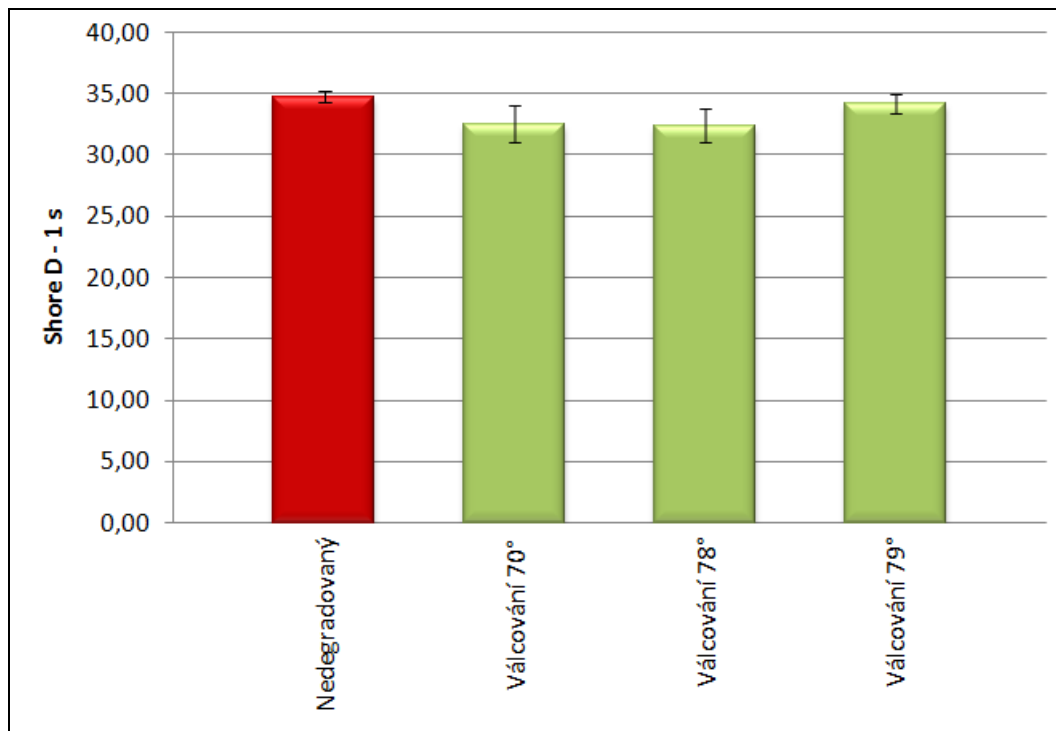
Z uvedených výsledků měření odrazové pružnosti je patrné, že při teplotách 250 a 300 °C došlo k výrazné migraci změkčovadla z materiálu PVB a materiál tak výrazně ztratil svoji pružnost.

Srovnáme-li hodnotu odrazové pružnosti vzorku degradovaného teplotou 250 °C na Brabenderu, která byla 9,67 % (Obr. 22), s hodnotou odrazové pružnosti 5,67 % vzorku degradovaného při téže teplotě na ručním lisu (Obr. 23), dojdeme k závěru, že jedním z hlavních faktorů, který se také výrazně podílel na ztrátě změkčovadla, byla doba expozice vzorku.

### 8.1.2 Zkoušky tvrdosti Shore D – 1 s

Tab. 2: Hodnoty měření tvrdosti Shore D po 1 s

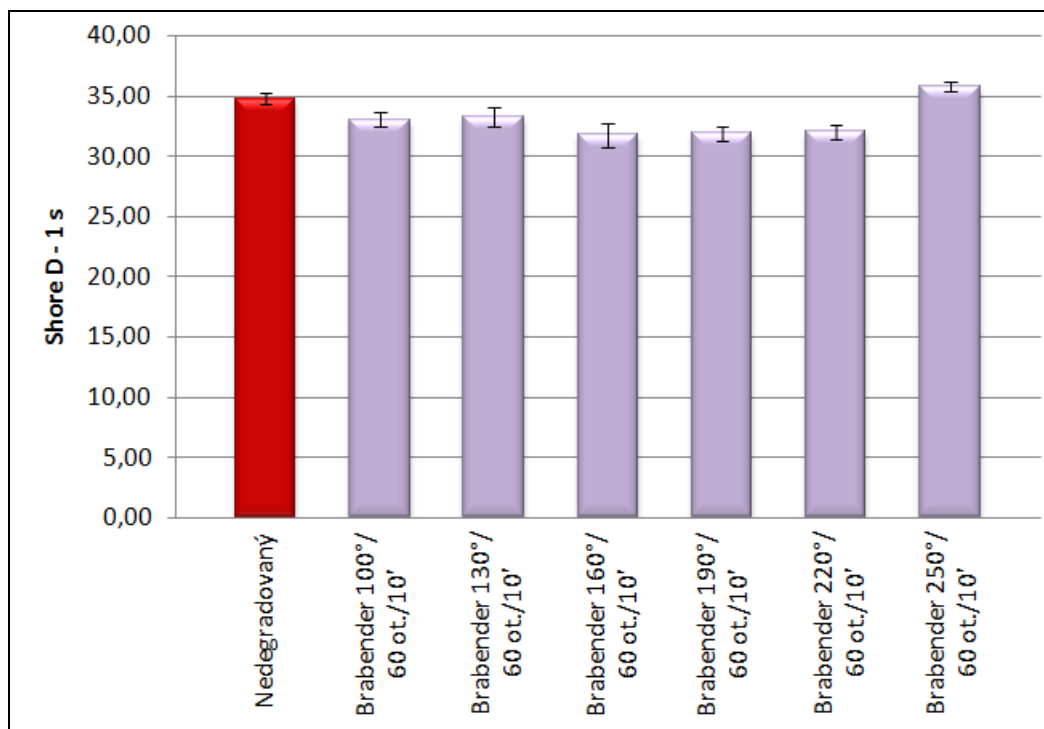
Vzorek			Naměřené hodnoty Shore D - 1 s					$\Delta$ Shore D - 1 s	Odchylka měření
zpracování	teplota (°C)	namáhání							
Nedegradovaný			34,50	34,90	34,40	35,60	34,50	34,78	$\pm 0,44$
Lisování	160	25 minut	32,00	32,70	33,00	33,10	32,90	32,74	$\pm 0,39$
	190		33,80	32,80	34,90	34,20	34,50	34,04	$\pm 0,72$
	220		34,80	33,20	33,80	33,60	33,90	33,86	$\pm 0,53$
	250		35,20	35,10	35,50	35,30	35,80	35,38	$\pm 0,25$
	300		26,40	27,30	25,30	25,80	24,60	25,88	$\pm 0,92$
Válcování	70	10 minut	29,90	32,10	32,80	34,40	33,60	32,56	$\pm 1,54$
	78	10 minut	30,10	32,40	32,80	32,50	34,30	32,42	$\pm 1,35$
	79	14 minut	32,90	33,80	34,60	34,90	34,70	34,18	$\pm 0,74$
Brabender	100	60 ot./min., 10 minut	32,80	32,60	32,40	33,20	34,10	33,02	$\pm 0,60$
	130		33,40	32,90	32,40	32,80	34,80	33,26	$\pm 0,83$
	160		31,70	30,20	33,30	31,20	32,30	31,74	$\pm 1,04$
	190		31,60	30,90	32,20	32,20	32,60	31,90	$\pm 0,59$
	220		31,30	32,60	31,80	31,60	32,90	32,04	$\pm 0,61$
	250		36,00	36,00	36,10	35,00	35,60	35,74	$\pm 0,41$



Obr. 24. Tvrdość Shore D po 1 s – degradace smyková

Měření tvrdosti Shore D odečítané po 1 s vzorků, jež byly degradovány smykově na laboratorním dvouválcí, v podstatě potvrzují závěry měření odrazové pružnosti tých vzorků. I když u grafu (Obr. 24) je při teplotách 70 a 78 °C zaznamenám nepatrný pokles hodnoty tvrdosti Shore D, vzhledem k odchýlkám měření považujeme tento za chybu.

Můžeme tedy s určitostí tvrdit, že na základě výsledků měření tvrdosti Shore D smykově degradovaných vzorků nedošlo v porovnání s nedegradovaným materiálem PVB k významnému poklesu obsahu změkčovadla ve studovaném materiálu. Smyková degradace za daných teplot a vymezených podmínek nemá na obsah změkčovadla, resp. na jeho migraci z materiálu žádný podstatný vliv.



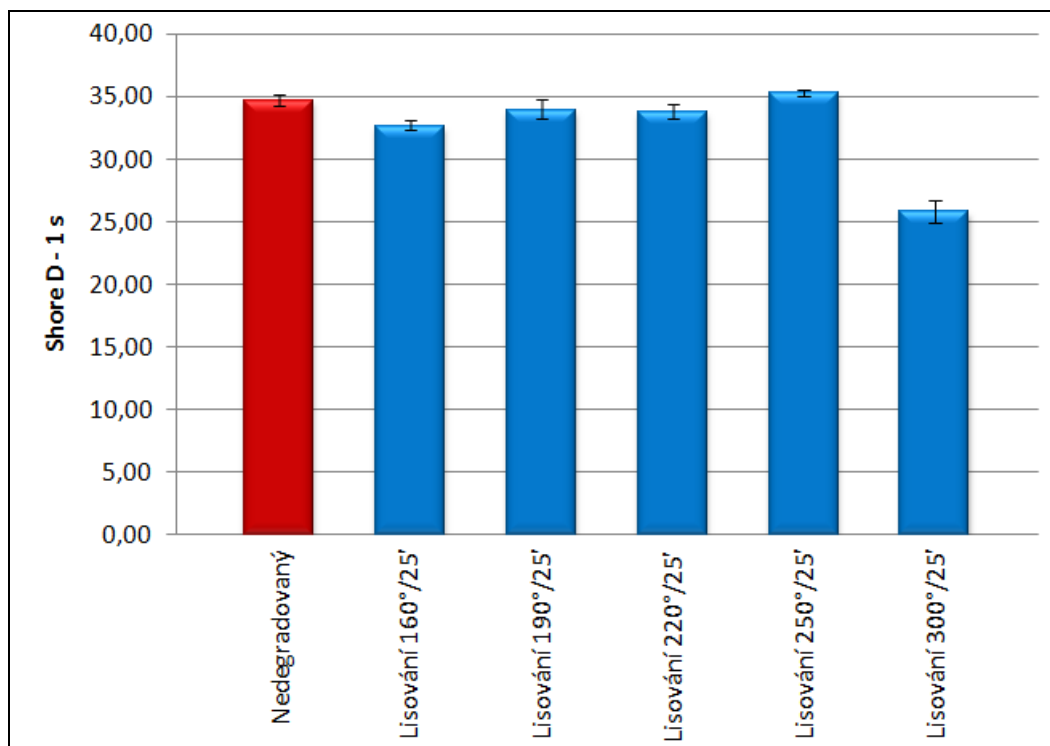
Obr. 25. Tvrdost Shore D po 1 s – degradace termooxidační

V případě měření tvrdosti Shore D odečítané po 1 s vzorků podrobených termooxidační degradaci na hnětiči Brabender byl zaznamenán mírný pokles hodnot tvrdosti vzorků degradovaných při teplotě 100 a 130 °C. Vzhledem k odchylce měření nemůžeme tento pokles hodnotit jako chybu.

K výraznějšímu poklesu hodnot tvrdosti Shore D došlo při měření vzorků PVB vystavených termooxidační degradaci při teplotách 160, 190 a 220 °C.

Příčinou snížení hodnoty tvrdosti u výše zmíněných vzorků oproti hodnotě nedegradovaného PVB materiálu byla patrně mechanická degradace, jemuž byly vzorky v hnětiči vystaveny a s ní spojené narušení makromolekulárních řetězců PVB.

Opačný trend měla hodnota tvrdosti termooxidačně degradovaného vzorku PVB při teplotě 250 °C. V tomto případě zřejmě převládá úbytek změkčovadla v materiálu vlivem jeho odpaření a tím došlo k nárůstu hodnoty tvrdosti Shore D oproti nedegradovanému PVB.



Obr. 26. Tvrdost Shore D po 1 s – degradace termická

V grafu (Obr. 26) jsou znázorněny hodnoty tvrdosti Shore D vzorků degradovaných termicky. U vzorků, jež byly degradovány za teplot 160, 190 a 220 °C dochází k mírnému poklesu hodnot tvrdosti, ve srovnání s nedegradovaným materiálem PVB, patrně způsobenému jednak chybou měření a jednak mírným vlivem termické degradace, jemuž byl materiál v lisu vystaven.

Naopak u vzorku degradovaného při teplotě 250 °C byl zaznamenán přechodný nárůst hodnoty tvrdosti zřejmě jako důsledek migrace změkčovadla z materiálu. Tento závěr potvrzují i hodnoty odrazové pružnosti tohoto vzorku, kdy došlo k jejich poklesu.

Velmi zřetelný pokles hodnoty tvrdosti Shore D, oproti referenčnímu nedegradovanému PVB materiálu, byl sledován u vzorku, jež byl termicky degradován při teplotě 300 °C. Bylo zaznamenáno snížení tvrdosti o 26 %. Takto výrazný pokles hodnoty tvrdosti byl pravděpodobně způsoben vlivem termické degradace, což mohlo mít za následek narušení makromolekulárních řetězců PVB, či změnu chemické struktury materiálu.

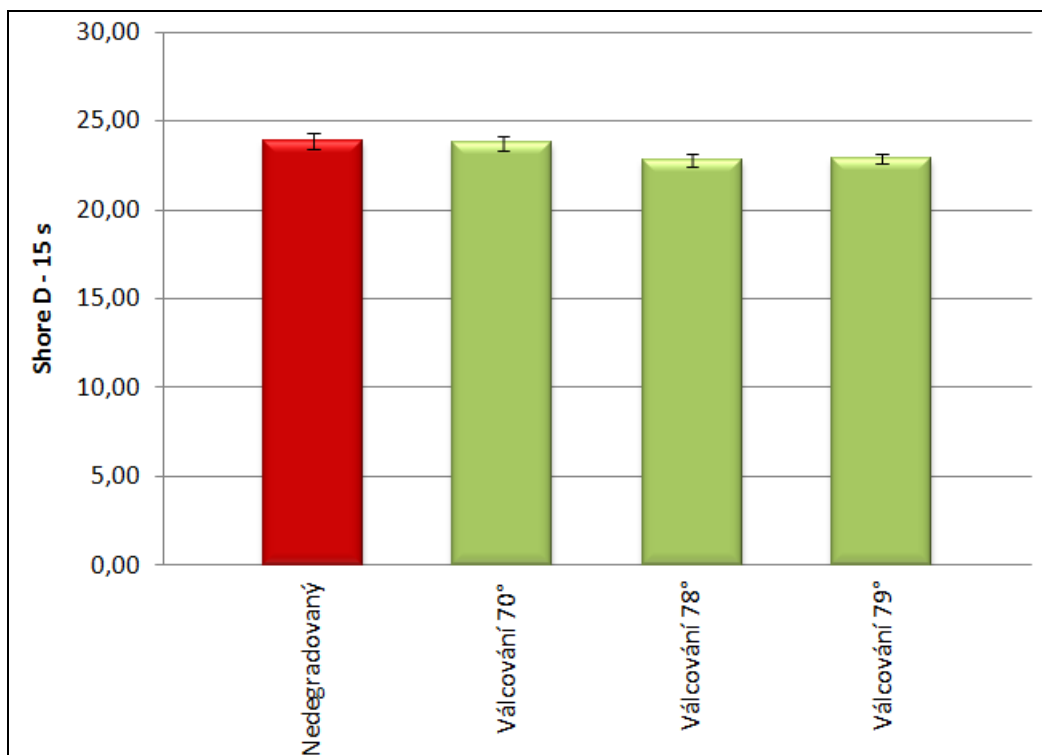
## 8.1.3 Zkoušky tvrdosti Shore D – 15 s

Vzhledem k velké houževnatosti studovaného materiálu PVB, bylo provedeno měření tvrdosti Shore D po uplynutí 15 s od zatížení vzorku. U všech vzorků byl zaznamenán pokles hodnot tvrdosti Shore D ve srovnání s měřením tvrdosti po době zatížení 1 s.

Tab. 3: Hodnoty měření tvrdosti Shore D po 15 s

Vzorek			Naměřené hodnoty Shore D - 15 s					$\Delta$ Shore D - 15 s	Odchylka měření
zpracování	teplota (°C)	namáhání							
Nedegradovaný			23,90	24,40	24,30	23,40	23,40	23,88	$\pm 0,43$
Lisování	160	25 minut	22,50	22,70	22,70	22,30	22,90	22,62	$\pm 0,20$
	190		24,10	23,80	23,50	23,70	23,70	23,76	$\pm 0,20$
	220		22,80	22,30	23,80	23,00	22,80	22,94	$\pm 0,49$
	250		23,90	23,50	24,00	24,00	23,70	23,82	$\pm 0,19$
	300		14,30	15,70	15,20	15,10	15,40	15,14	$\pm 0,47$
Válcování	70	10 minut	23,10	23,60	23,80	24,20	24,10	23,76	$\pm 0,39$
	78	10 minut	23,40	22,40	22,60	22,60	23,00	22,80	$\pm 0,36$
	79	14 minut	23,20	23,00	22,70	22,40	23,10	22,88	$\pm 0,29$
Brabender	100	60 ot./min., 10 minut	22,40	22,10	22,70	22,40	22,80	22,48	$\pm 0,25$
	130		22,10	21,60	21,50	21,40	22,20	21,76	$\pm 0,33$
	160		22,30	21,80	22,70	22,00	22,30	22,22	$\pm 0,31$
	190		21,10	21,20	21,20	22,00	21,90	21,48	$\pm 0,39$
	220		22,90	23,10	22,90	22,60	23,10	22,92	$\pm 0,18$
	250		24,70	24,50	23,90	23,90	24,30	24,26	$\pm 0,32$



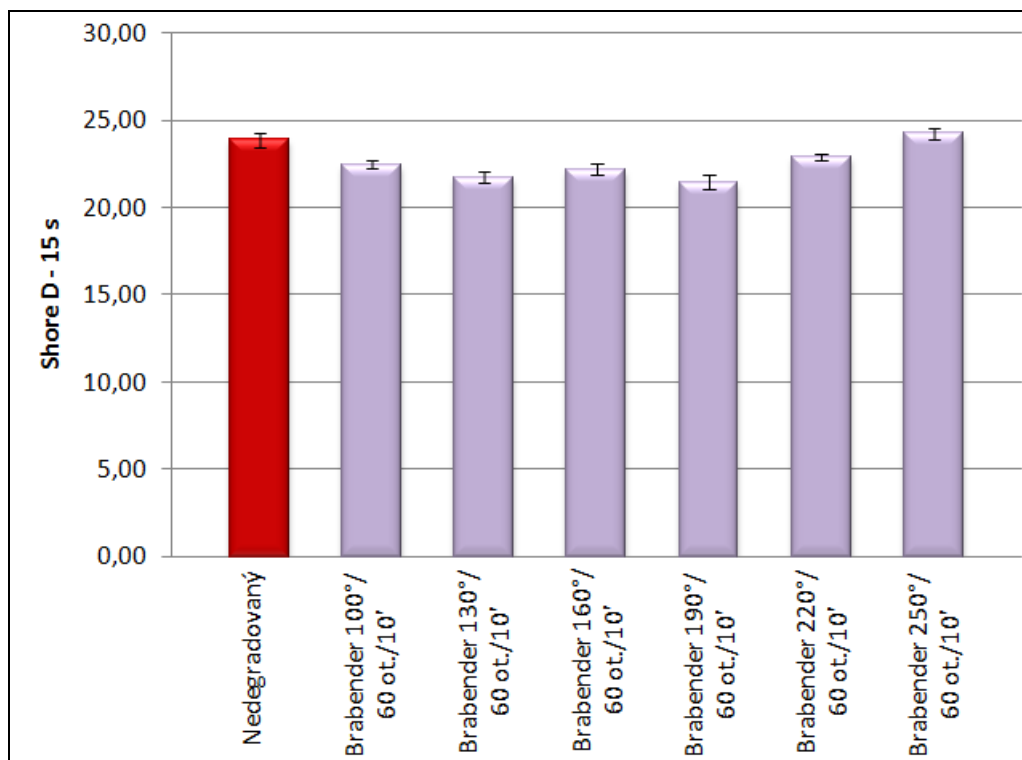


Obr. 27. Tvrdost Shore D po 15 s – degradace smyková

V grafu (Obr. 27) jsou zaznamenány hodnoty tvrdosti Shore D smykově degradovaných vzorků PVB po 15s zatížení. I přesto, že hodnoty tvrdosti po 15 s v porovnání s hodnotami tvrdosti po 1 s, klesly a to výrazně, což bylo způsobeno poddajností měřených vzorků, resp. upřesněním hodnot tvrdosti Shore, hodnoty tvrdosti naměřené po 15 s v podstatě potvrzují předchozí závěry.

U vzorků degradovaných na dvouválci při teplotě 78 a 79 °C došlo k mírnému poklesu hodnot tvrdosti Shore D, jež může být interpretován jako chyba měření.

V případě degradace vzorků na dvouválci za daných teplot a vymezených podmínek měření, zřejmě nedošlo k výraznému poklesu obsahu změkčovadla ve srovnání s nedegradovaným materiálem.



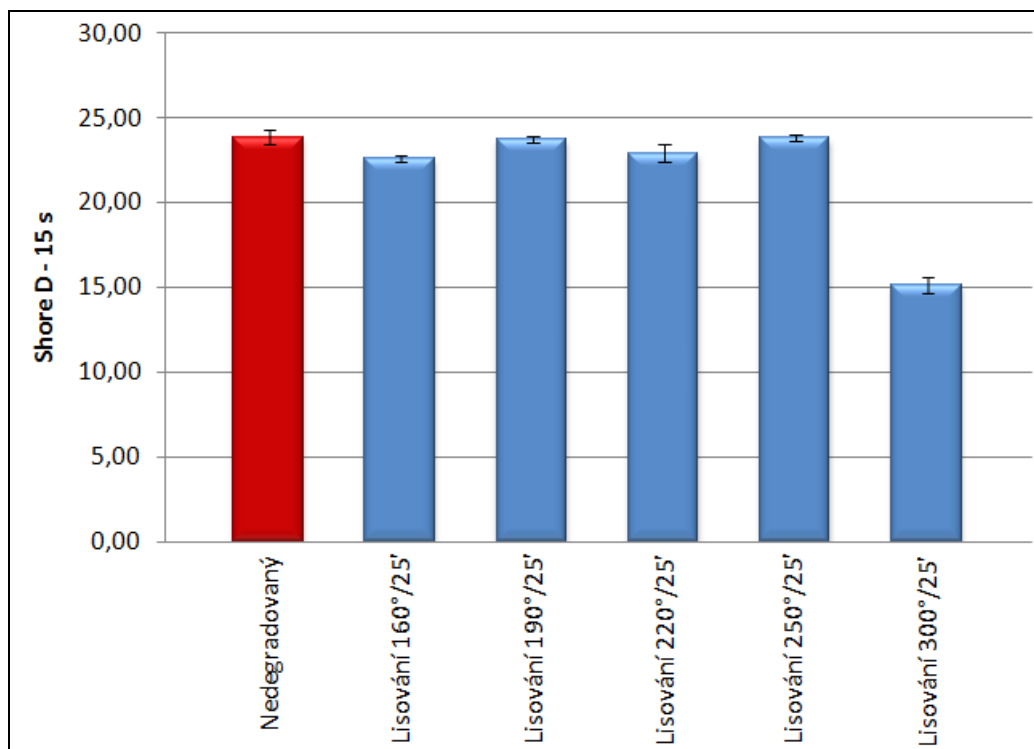
Obr. 28. Tvrdost Shore D po 15 s – degradace termooxidační

Na grafu (Obr. 28) jsou znázorněny hodnoty měření tvrdosti Shore D po 15 s vzorků PVB, jež byly vystaveny termooxidační degradaci. Opět je velmi zřetelný rozdíl mezi hodnotami tvrdosti Shore D po 15 s a hodnotami tvrdosti Shore D po 1 s.

Z grafu je patrný mírný pokles hodnot tvrdosti u vzorků degradovaných při teplotách 100, 130, 160, 190 a 220 °C ve srovnání s nedegradovaným vzorkem PVB. Obdobně jako u hodnot tvrdosti Shore D po zatížení 1 s termooxidačně degradovaných vzorků, je možné toto snížení přisuzovat mechanické degradaci v hnětiči.

Zvýšení tvrdosti oproti nedegradovanému PVB bylo zaznamenáno u vzorku degradovaného termooxidačně při teplotě 250 °C, jež bylo pravděpodobně analogicky způsobeno migrací změkčovadla z materiálu.

Z hlediska obsahu změkčovadla můžeme usuzovat, že největší vliv na jeho změnu má termooxidační degradace materiálu při teplotě 250 °C, kdy dochází k odpařování změkčovadla a změně mechanických vlastností PVB materiálu.



Obr. 29. Tvrdost Shore D po 15 s – degradace termická

Při srovnání hodnot tvrdosti Shore D po zatížení 15 s (Obr. 29) s hodnotami tvrdosti Shore D po zatížení 1 s (Obr. 26), je patrné, že opět došlo k poklesu hodnot tvrdosti měřených vzorků.

Tvrdost vzorků lisovaných při teplotách 160, 190, 220 a 250 °C je vůči nedegradovanému PVB materiálu v podstatě srovnatelná. Její takřka nepatrné rozdíly lze přisuzovat chybě měření.

Vzorek degradovaný termicky lisováním při teplotě 300 °C zaznamenal prudké snížení hodnoty tvrdosti na 15,14 Shore D, což představuje úbytek o 37 % oproti hodnotě 23,88 Shore D nedegradovaného PVB. Příčinou je patrně roztržení makromolekulárních řetězců či chemická změna studovaného materiálu PVB vlivem termické degradace.

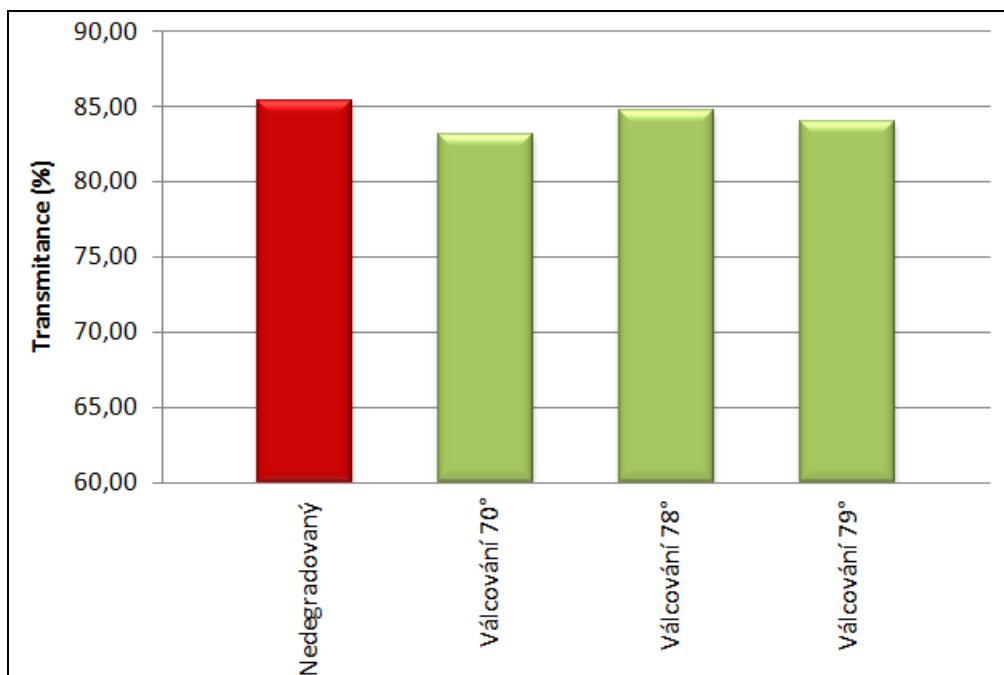
## 8.2 Vliv degradace na optické vlastnosti

### 8.2.1 Propustnost pro světlo

U všech vzorků bylo provedeno měření propustnosti pro světlo na spektrofotometru Unicam Helios  $\epsilon$  (Obr. 18). Hodnoty transmittance uváděné v následující tabulce jsou aritmetickým průměrem z hodnot odpovídajících jednotlivým vlnovým délkám. Vzhledem ke své hlavní aplikaci PVB, jako mezivrstva do čelních skel automobilů, bylo měření propustnosti pro světlo provedeno ve spektru viditelné oblasti v rozmezí od 380 do 780 nm; měřeno po 5 nm.

Tab. 4: Hodnoty transmittance

Vzorek			Transmittance (%)
zpracování	teplota (°C)	namáhání	
Nedegradovaný			85,40
Lisování	160	25 minut	85,83
	190		85,51
	220		84,92
	250		82,17
	300		79,50
Válcování	70	10 minut	83,17
	78	10 minut	84,69
	79	14 minut	83,98
Brabender	100	60 ot./min. 10 minut	80,72
	130		82,36
	160		82,11
	190		75,06
	220		73,28
	250		79,30

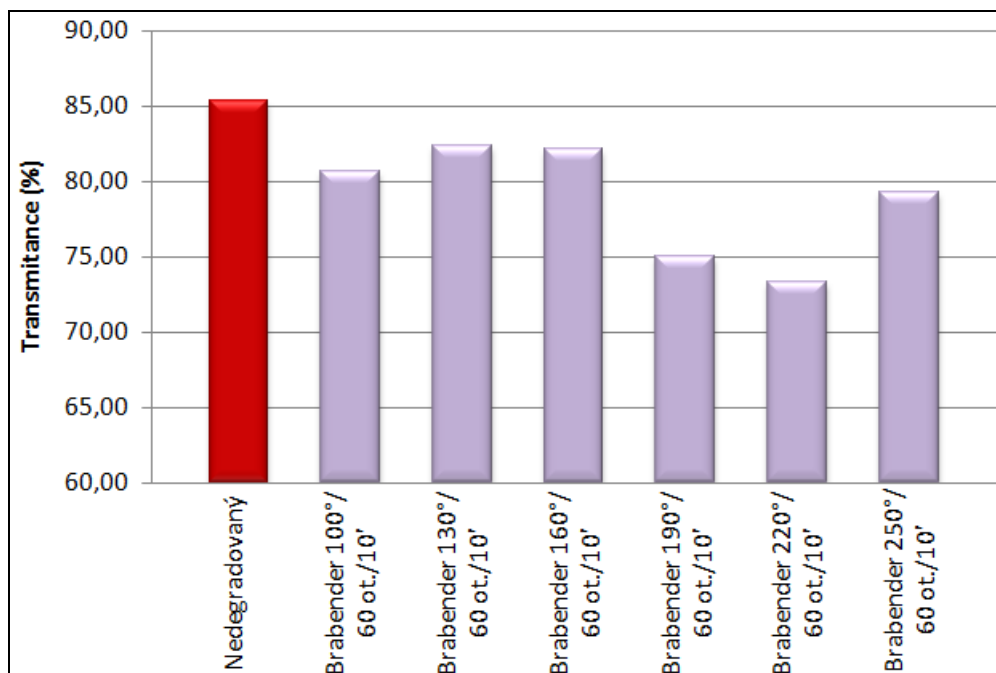


Obr. 30. Transmittance – degradace smyková

Transmittance udává v procentech množství světla, které projde studovaným vzorkem. Je jedním z ukazatelů hodnotící optické vlastnosti materiálu, na jejímž základě lze usuzovat na možné změny v chemické struktuře vlivem degradace.

Hodnota transmittance nedegradovaného materiálu PVB, jež je referenční hodnotou pro ostatní vzorky byla 85,40 %.

U vzorků, které byly vystaveny řízené smykové degradaci na laboratorním dvouválci (Obr. 30) nezaznamenalo měření propustnosti pro světlo žádné výrazné změny oproti nedegradovanému materiálu. Průměrná procentuální odchylka hodnot válcovaných vzorků od referenčního byla 1,7 %. Na základě těchto údajů lze tvrdit, že smyková degradace za vymezených podmínek, neměla žádný podstatný vliv na zhoršení propustnosti pro světlo, resp. optických vlastností materiálu PVB.



Obr. 31. Transmittance – degradace termooxidační

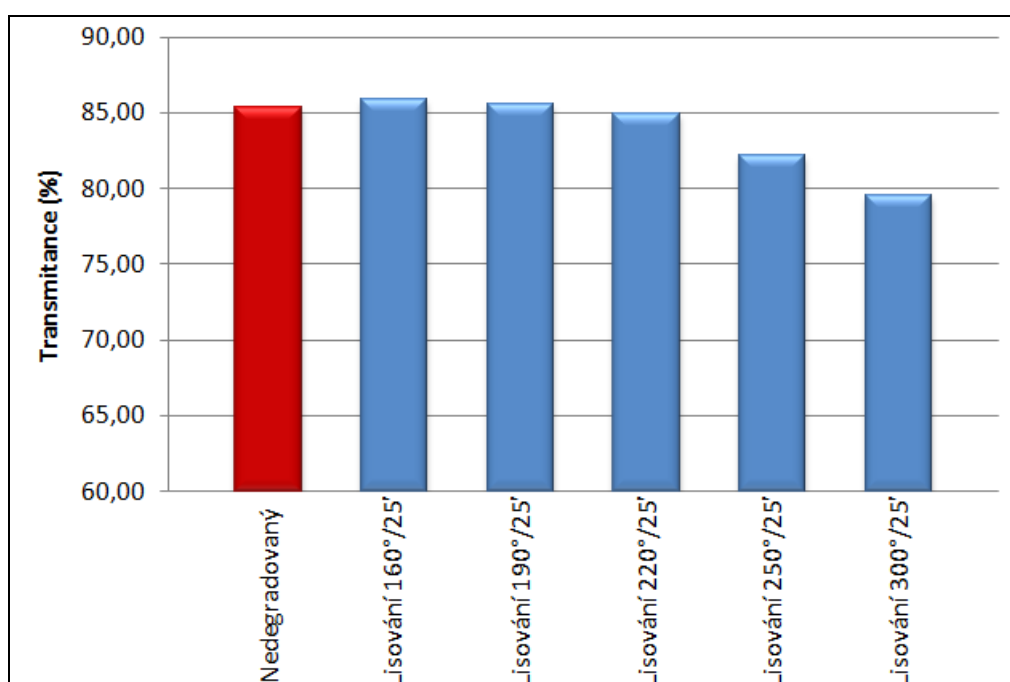
Hodnota světelné propustnosti termooxidačně degradovaných vzorků na hnětiči Brabender (Obr. 31) zaznamenala nejprve u vzorku degradovaného při 100 °C pokles o 4,7 % transmittance, což představuje změnu o 5,5 % oproti nedegradovanému vzorku, patrně díky většímu mechanickému namáhání při této teplotě, jež je pro zpracování PVB nízká. Došlo tak k porušení makromolekulárních řetězců a tím zhoršení propustnosti pro světlo.

U dalších vzorků degradovaných při teplotách 130 a 160 °C byla průměrná procentuální odchylka od referenčního PVB pouze 3,71 %, což představuje v podstatě nepatrný pokles hodnoty transmittance, jež je zanedbatelný.

Měření vzorku degradovaného při teplotě 190 °C ukázalo prudký pokles hodnoty transmittance o 10,34 %, což představuje procentuální změnu o 12,11 % oproti nedegradovanému materiálu. Ještě větší zhoršení propustnosti pro světlo vykazoval vzorek degradovaný při teplotě 220 °C, jehož hodnota transmittance klesla o 12,12 %, uvedeno v procentech o 14,19 % ve srovnání s referenčním vzorkem PVB. Naopak u vzorku degradovaného při teplotě 250 °C byl zaznamenán náhlý nárůst hodnoty transmittance oproti dvěma předchozím vzorkům a to na hodnotu 79,30 %, což je však ve srovnání s nedegradovaným materiálem procentuální rozdíl o 7,14 %, vyjádřeno v hodnotách transmittance pokles o 6,10 %. Bylo usuzováno, že zlepšení propustnosti pro světlo u

vzorku degradovaného teplotou 250 °C má souvislost s migrací změkčovadla, jež se právě v okolí této teploty uskutečňuje, ze vzorku. Přítomnost změkčovadla může částečně způsobit zhoršení propustnosti pro světlo.

Z naměřených hodnot propustnosti pro světlo lze usoudit, že v případě termooxidační degradace je z hlediska zachování dobrých optických vlastností nejvhodnější zpracovatelské rozmezí teplot od 130 – 160 °C, naopak za naprosto nevyhovující byly označeny teploty 190, 220 a 250 °C, kdy dosahovala transmitance nejmenších hodnot.



Obr. 32. Transmitance – degradace termická

Byla měřena propustnost pro světlo vzorků podrobených termické degradaci na ručním lisu (Obr. 32). Na základě grafického znázornění je patrné, že u vzorků degradovaných při teplotách 160, 190 a 220 °C nebyla zaznamenána v podstatě žádná výrazná změna hodnot transmitance ve srovnání s nedegradovaným vzorkem PVB. Zhoršení propustnosti pro světlo bylo zaznamenáno až u vzorků vystavených v lisu teplotám 250 a 300 °C. Vzorek degradovaný teplotou 250 °C vykázal pokles hodnoty transmitance o 3,23 %, vzorek degradovaný při teplotě 300 °C pak o 5,90 % ve srovnání s nedegradovaným materiálem PVB.

Na základě výše uvedeného je zřejmé, že pokud byl materiál vystaven termické degradaci bez přístupu kyslíku, pak si odpovídající hodnoty propustnosti pro světlo, resp. dobré optické vlastnosti zachovaly vzorky degradované teplotou 160, 190 a 220 °C. Teploty v rozmezí 160 až 220 °C jsou tedy z hlediska zachování dobrých optických vlastností při přepracování PVB materiálu, jež je termicky degradován, nejvhodnější.

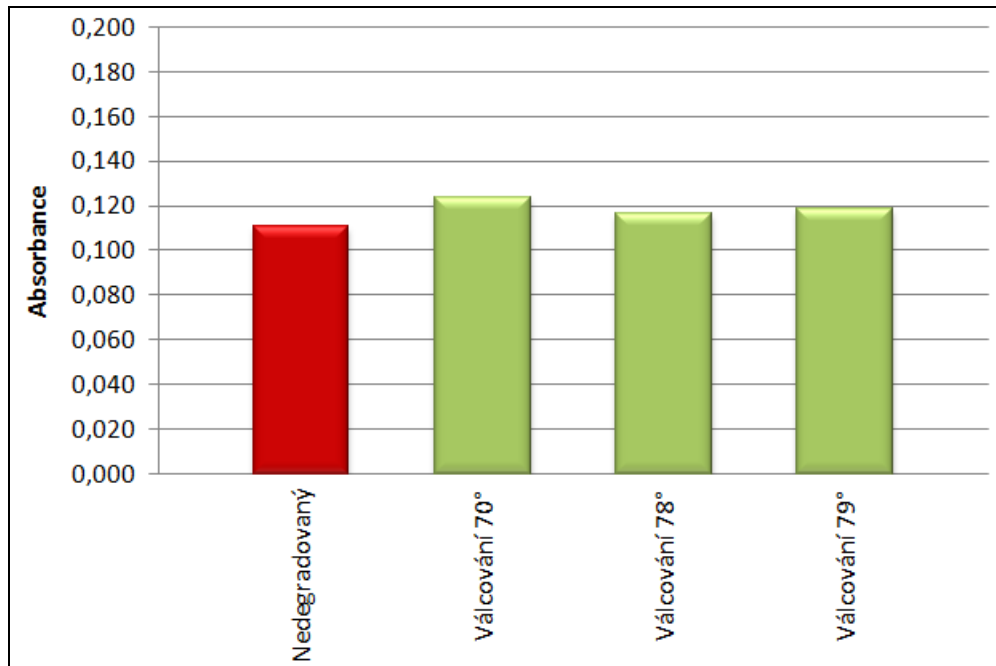
### 8.2.2 Absorbance

Na základě měření propustnosti pro světlo na spektrofotometru Unicam Helios ε (Obr. 18) byla u všech vzorků sledována absorbance. Absorbance byla sledována ve viditelné oblasti světla, v rozmezí vlnových délek 380 až 780 nm, proměřována byla po 5 nm. Výstupem měření byla střední hodnota v daném rozmezí vlnových délek pro každý vzorek zvlášť.

Tab. 5: Hodnoty absorbance

Vzorek			Absorbance
zpracování	teplota (°C)	namáhání	
Nedegradovaný			0,111
Lisování	160	25 minut	0,110
	190		0,107
	220		0,108
	250		0,125
	300		0,160
Válcování	70	10 minut	0,124
	78	10 minut	0,117
	79	14 minut	0,119
Brabender	100	60 ot./min. 10 minut	0,136
	130		0,125
	160		0,128
	190		0,178
	220		0,179
	250		0,150



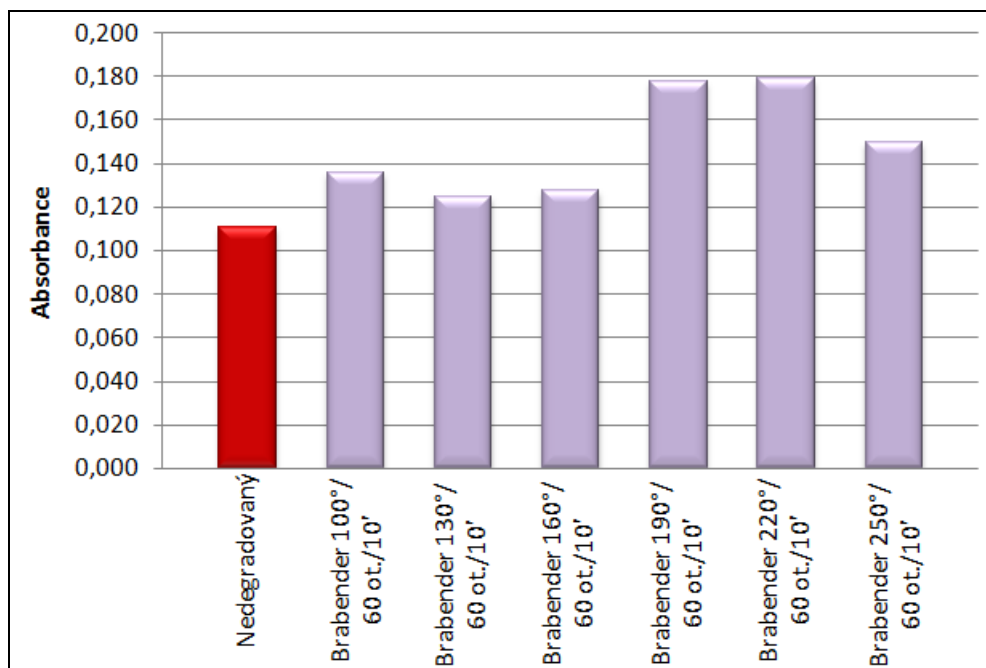


Obr. 33. Absorbance – degradace smyková

Jak bylo uvedeno (3.1, 3.2), je absorbance definována jako záporný dekadický logaritmus transmitance a podobně popisuje optické vlastnosti studovaného materiálu, konkrétně udává množství světla, jež bylo pohlceno po průchodu vzorkem. Absorbance je bezrozměrná veličina.

Hodnoty absorbance vzorků, jež byly degradovány na laboratorním dvouválci, představující řízenou smykovou degradaci, v podstatě potvrzují závěry měření transmitance tých vzorků (8.2.1). Hodnota absorbance nedegradovaného materiálu PVB byla 0,111.

I přesto, že byla zaznamenána zvýšená absorbance smykově namáhaných vzorků v porovnání s nedegradovaným materiálem, považujeme tuto za bezvýznamnou a můžeme tedy tvrdit, že smyková degradace za daných teplot a podmínek, neměla na množství pohlceného světla ve studovaných vzorcích podstatný vliv.

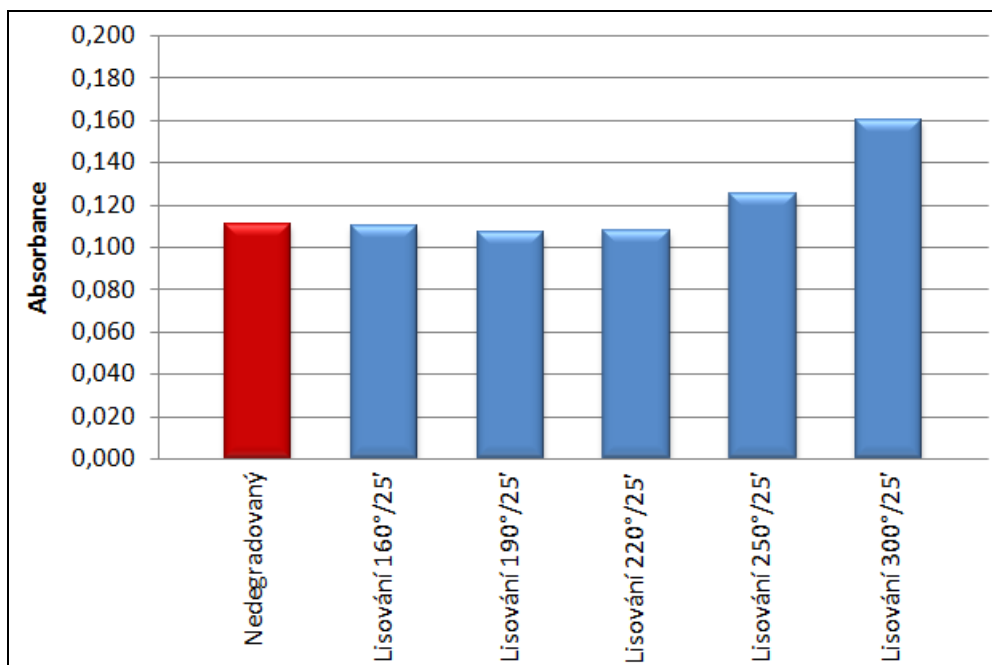


Obr. 34. Absorbance – degradace termooxidační

Grafické znázornění (Obr. 34) je srovnáním hodnot absorbance termooxidačně degradovaných vzorků PVB s hodnotou nedegradovaného materiálu. Je zde patrný nárůst hodnoty absorbance o 0,025, což představuje zvýšení o 22,5 %, u vzorku degradovaného při teplotě 100 °C. Hodnoty absorbance dalších dvou vzorků, degradovaných při teplotě 130 a 160 °C si byly velmi blízké a od hodnot nedegradovaného materiálu se lišily již méně, v průměru o 0,016, uvedeno v procentech průměrně o 14 %. Velmi prudký nárůst absorbance byl zaznamenán u teplot 190 a 220 °C, hodnoty vzrostly v srovnání s nedegradovaným vzorkem o 0,068, což představuje 61% zvýšení. Hodnoty vzorku degradovaného termooxidačně teplotou 250 °C měly v porovnání s předchozími dvěma vzorky sestupný charakter, poklesly na hodnotu 0,150, která přesto představuje nárůst hodnoty absorbance oproti nedegradovanému PVB o 0,039 jednotek; vyjádřeno v procentech o 35 %.

Obdobně jako u hodnot transmitance též vzorků, lze konstatovat, že optimálním rozmezím teplot, z hlediska zachování dobrých optických vlastností, je interval od 130 do 160 °C. Naprosto nevyhovujícím pro další přepracování PVB fólií je na základě měření absorbance, rozmezí teplot od 190 do 250 °C, kdy materiál pohltil velké množství procházejícího

světla, což koresponduje se zhoršením optických vlastností termooxidačně degradovaných vzorků při těchto teplotách.



Obr. 35. Absorbance – degradace termická

V případě vzorků termicky degradovaných na laboratorním lisu (Obr. 35) při teplotách 160, 190 a 220 °C je zaznamenáno nepatrné, průměrně o 2,4 %, snížení hodnot absorbance, což poukazuje na mírné zlepšení optických vlastností, jež však může být interpretováno jako zanedbatelné.

Termická degradace při teplotě 250 °C měla za následek zvýšení hodnoty absorbance takto degradovaného materiálu z původní hodnoty 0,111 nedegradovaného PVB na hodnotu 0,125, což představuje zhoršení pohltivosti o 13 %. Ještě markantnější nárůst hodnoty absorbance, a to o 44 %, byl sledován u vzorku degradovaného termicky teplotou 300 °C, hodnota absorbance tohoto vzorku byla 0,160.

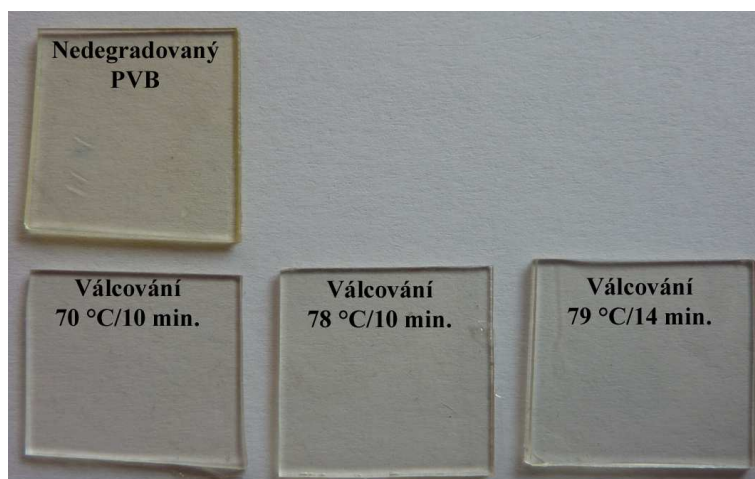
Na základě provedeného měření absorbance lze tedy stanovit vhodné rozmezí teplot pro případ termické degradace od 160 do 220 °C. V tomto rozmezí materiál pohlcuje dokonce ještě méně procházejícího světla než nedegradovaný materiál. Na zvýšení absorbance má

termická degradace vstupního PVB materiálu vliv v rozmezí teplot od 250 do 300 °C, kdy došlo k rapidnímu zvýšení hodnot absorpance a zhoršení optických vlastností.

### 8.2.3 Hodnocení změny zbarvení

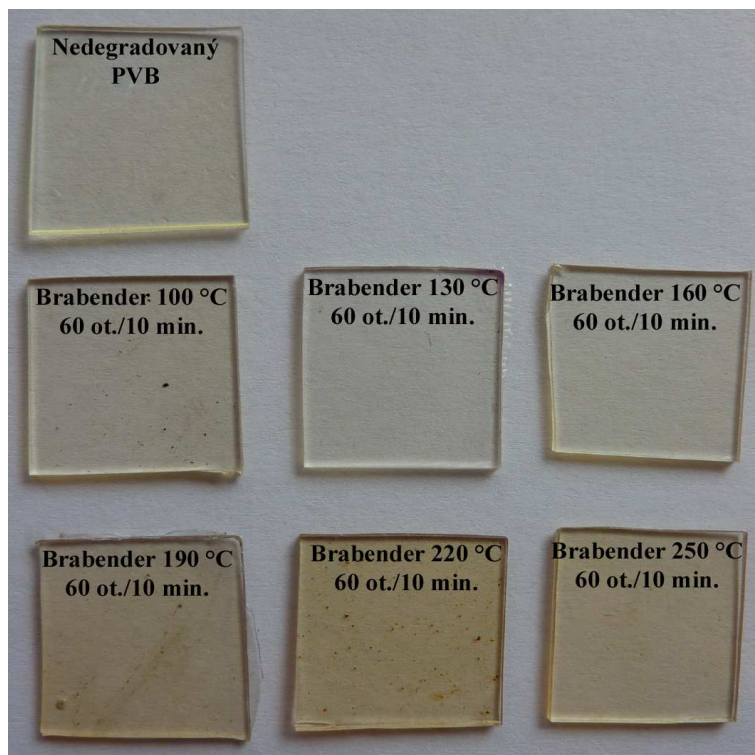
U všech studovaných vzorků byla subjektivně hodnocena změna zbarvení vlivem degradace a porovnávána s nedegradovaným vzorkem.

Cílem měření bylo určit za jakých podmínek degradace si materiál PVB zachová vhodné optické vlastnosti.



*Obr. 36. Zbarvení vzorků PVB degradovaných smykově na laboratorním dvouválci*

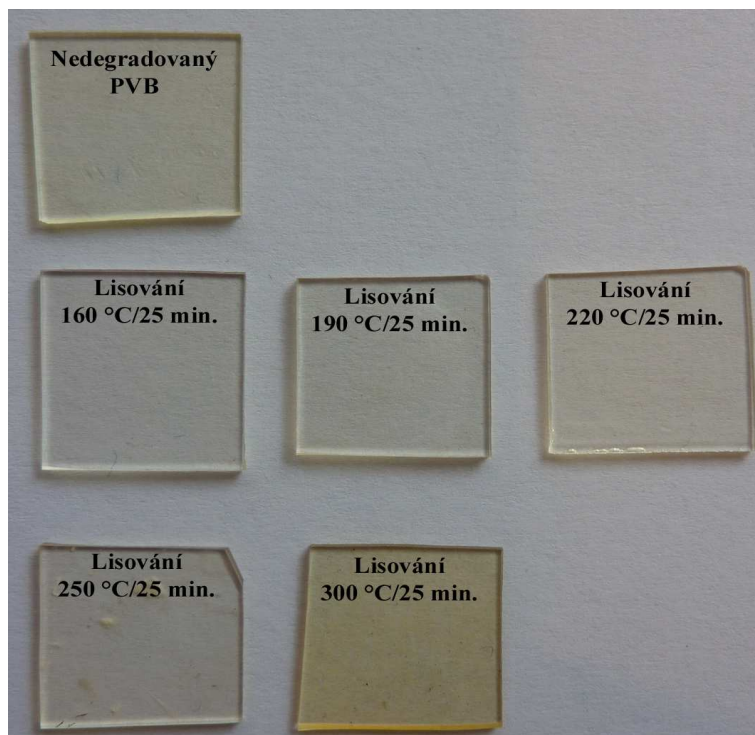
Na obrázku (Obr. 36) jsou zobrazeny vzorky jež byly vystaveny řízené smykové degradaci na laboratorním dvouválci. Je patrné, že zbarvení těchto vzorků se od zbarvení nedegradovaného PVB takřka nelišilo, což potvrzuje závěry měření transmitance a absorpance. Lze potvrdit, že smyková degradace za daných teplot a podmínek neměla na zbarvení, resp. změnu optických vlastností podstatný vliv.



*Obr. 37. Zabarvení vzorků PVB degradovaných termooxidačně na hnětiči Brabender*

V případě vzorků degradovaných termooxidačně na hnětiči Brabender (Obr. 37) je patrné, že u vzorků degradovaných při teplotách 100, 130 a 160 °C nenastala výrazná změna zbarvení v porovnání s nedegradovaným materiálem. Naopak u vzorků degradovaných teplotou 190, 220 a 250 °C byla změna zbarvení těchto vzorků výrazně odlišná od nedegradovaného PVB. Došlo k intenzivnímu zbarvení do žluta až žlutohněda. Takto silné zbarvení je vzhledem k aplikaci PVB fólie do čelních skel automobilů naprosto nepřijatelné.

I v případě degradace na Brabenderu lze opět potvrdit závěry plynoucí z měření propustnosti pro světlo a absorbance a stanovit z hlediska zachování optimálních optických vlastností vhodné rozmezí teplot pro termooxidačně degradovaný materiál od 100 do 160 °C.



Obr. 38. Zabarvení vzorků PVB degradovaných termicky

Zabarvení vzorků jež byly vystaveny termické degradaci znázorňuje obrázek (Obr. 38), je patrné, že v porovnání s nedegradovaným materiálem mají v podstatě jen nepatrně jiné zabarvení vzorky, jež byly degradovány při teplotách 160, 190 a 220 °C.

U následujícího vzorku, degradovaného při teplotě 250 °C, byla zaznamenána mírná změna zabarvení, ta by se však na základě této subjektivní zkoušky dala zanedbat. Velmi výrazné bylo zežloutnutí vzorku, jež byl vystaven řízené termické degradaci při teplotě 300 °C.

Lze tedy usoudit, že termická degradace měla na studovaný materiál PVB významný vliv až při teplotě 300 °C a stanovit vzhledem k zachování optických vlastností termicky degradovaných vzorků jako vhodné rozmezí teplot od 160 do 220 °C.

Závěr vychází z předchozích měření propustnosti pro světlo a absorbance, tudíž do výše uvedeného intervalu teplot pro termicky degradované vzorky nebyla záměrně zahrnuta teplota 250 °C, i přesto, že na základě změny zbarvení nevykazoval tento vzorek významný posun, jedná se o teplotu, při níž se však výrazně změnila transmitance i absorbance v porovnání s nedegradovaným materiálem PVB.

### 8.3 Vliv degradace na změnu chemické struktury

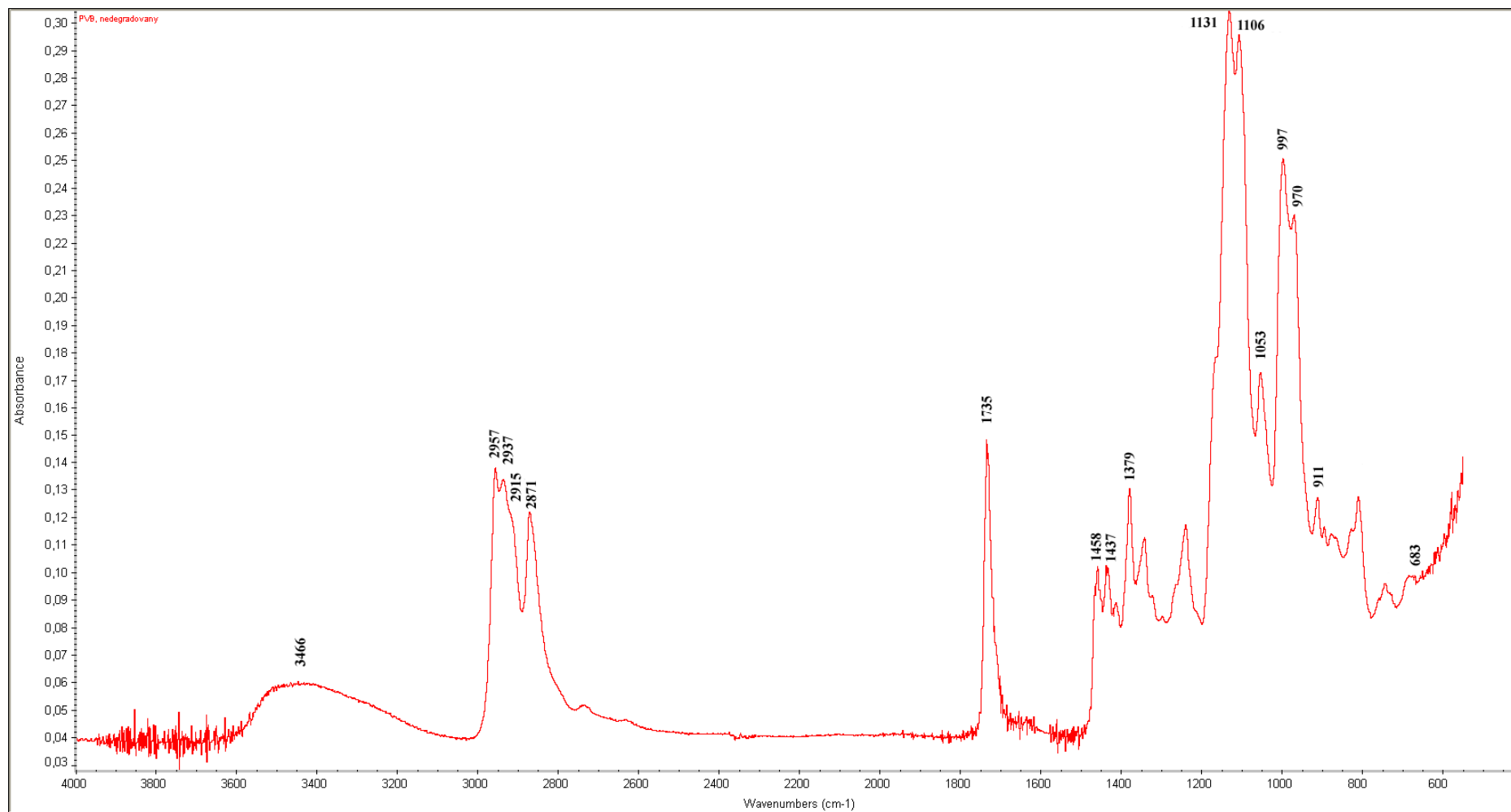
Změna chemické struktury vlivem degradace byla usuzována na základě infračervené spektroskopie. Měření bylo provedeno na FTIR spektrometru firmy Nicolet, AVATAR 320. Nejprve byl proměřen nedegradovaný materiál PVB a poté vzorky degradované termicky, termooxidačně a smykově.

Pro infračervenou spektroskopii byl vytvořen navíc jeden vzorek, který nebyl podroben ostatním předchozím zkouškám. Tento vzorek byl degradován termooxidačně při teplotě 250 °C v tenké vrstvě PVB, kdy byl znásoben prostup tepla a výraznější přístup vzduchu.

Na obrázku 39 je znázorněno infračervené spektrum nedegradovaného materiálu PVB. Maximum odpovídající vlnočtu 3 466  $\text{cm}^{-1}$  a 683  $\text{cm}^{-1}$  charakterizuje přítomnost OH skupin ve vzorku. Maximum 2 957  $\text{cm}^{-1}$  souvisí s obsahem  $\text{CH}_3$  skupin, pro  $\text{CH}_2$  skupiny je charakteristická vyznačená hodnota 2 937  $\text{cm}^{-1}$ , na vlnočtu 2 871  $\text{cm}^{-1}$  je zaznamenán společný výskyt těchto skupin. Přítomnost C=O vazby byla usuzována na základě maxima 1 735  $\text{cm}^{-1}$ . Vazba  $\text{CH}_3\text{-O}$  byla zaznamenána na vlnočtu 1 458  $\text{cm}^{-1}$ , hodnota 1 437  $\text{cm}^{-1}$  naopak může souviset s přítomností vazby  $\text{CH}_3\text{-C}$ . Maximum 1 379  $\text{cm}^{-1}$  nelze jednoznačně interpretovat, dochází zde opět ke krytí dvou druhů skupin, konkrétně OH skupin s vazbou  $\text{CH}_3\text{-C}$ . Hodnota vlnočtu 1 131  $\text{cm}^{-1}$  je společná pro vazbu C-O a vazbu C-O-C, ta je zaznamenána ještě samostatně na hodnotě 911  $\text{cm}^{-1}$ . C-H spolu s C-O vazbami vibrují na vlnočtu 1 106  $\text{cm}^{-1}$ . Na základě hodnoty 1 053  $\text{cm}^{-1}$  lze usuzovat přítomnost C-C vazby. Vibrace 997 a 970  $\text{cm}^{-1}$  souvisí s C-H vazbami.

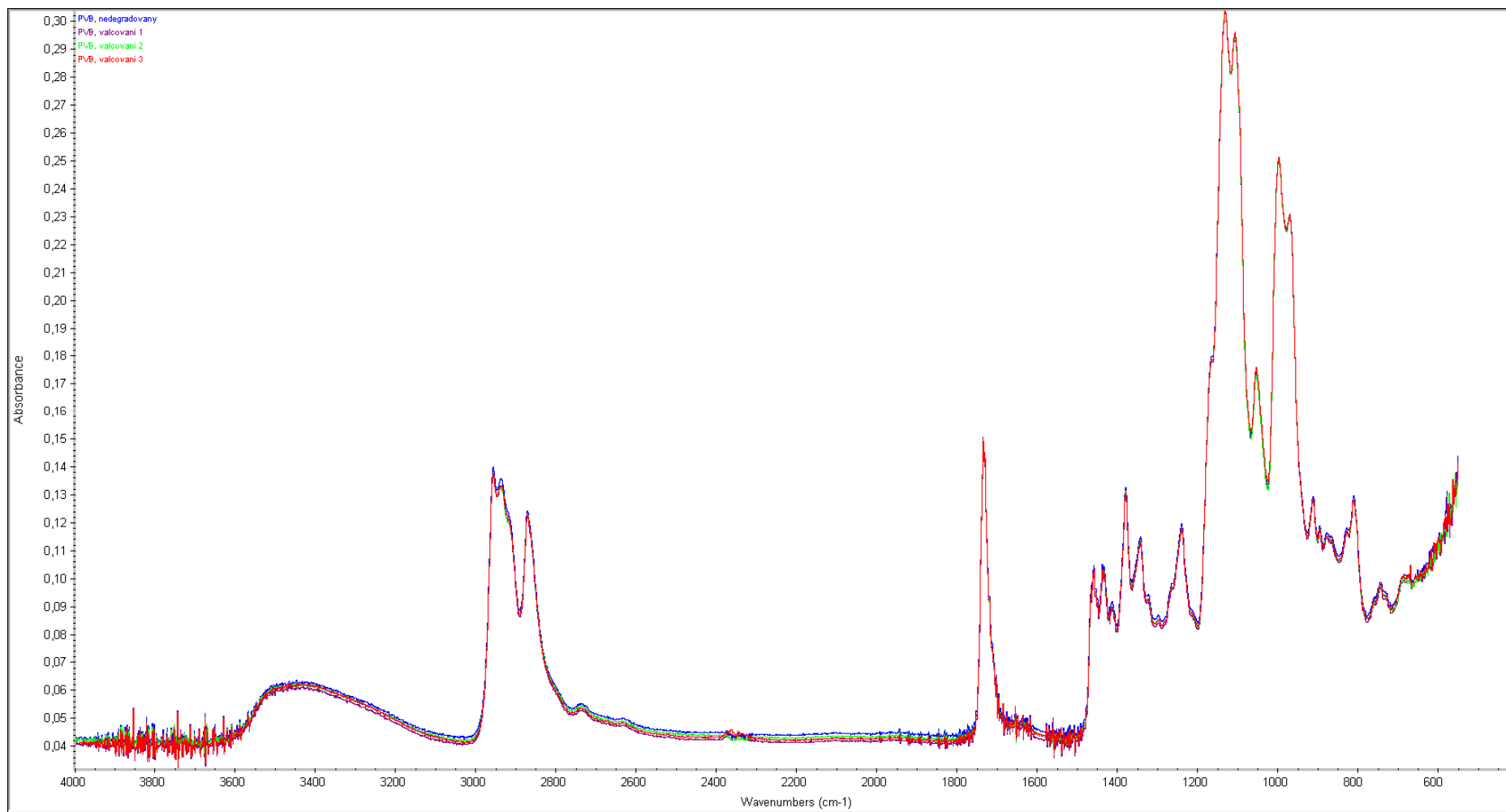
Následující grafy (Obr. 40, 41 a 42) znázorňují infračervená spektra degradovaných vzorků. Z grafů je zřejmé, že ať se jedná o degradaci smykovou (Obr. 40), termooxidační (Obr. 41) či degradaci termickou (Obr. 42), infračervená spektra degradovaných vzorků jsou v porovnání s nedegradovaným materiálem takřka totožná.

Vzhledem k tomu, že získaná spektra nejeví žádné výrazné změny oproti srovnávacímu vzorku, lze usuzovat, že nedošlo k zásadní změně v chemické povaze materiálu.

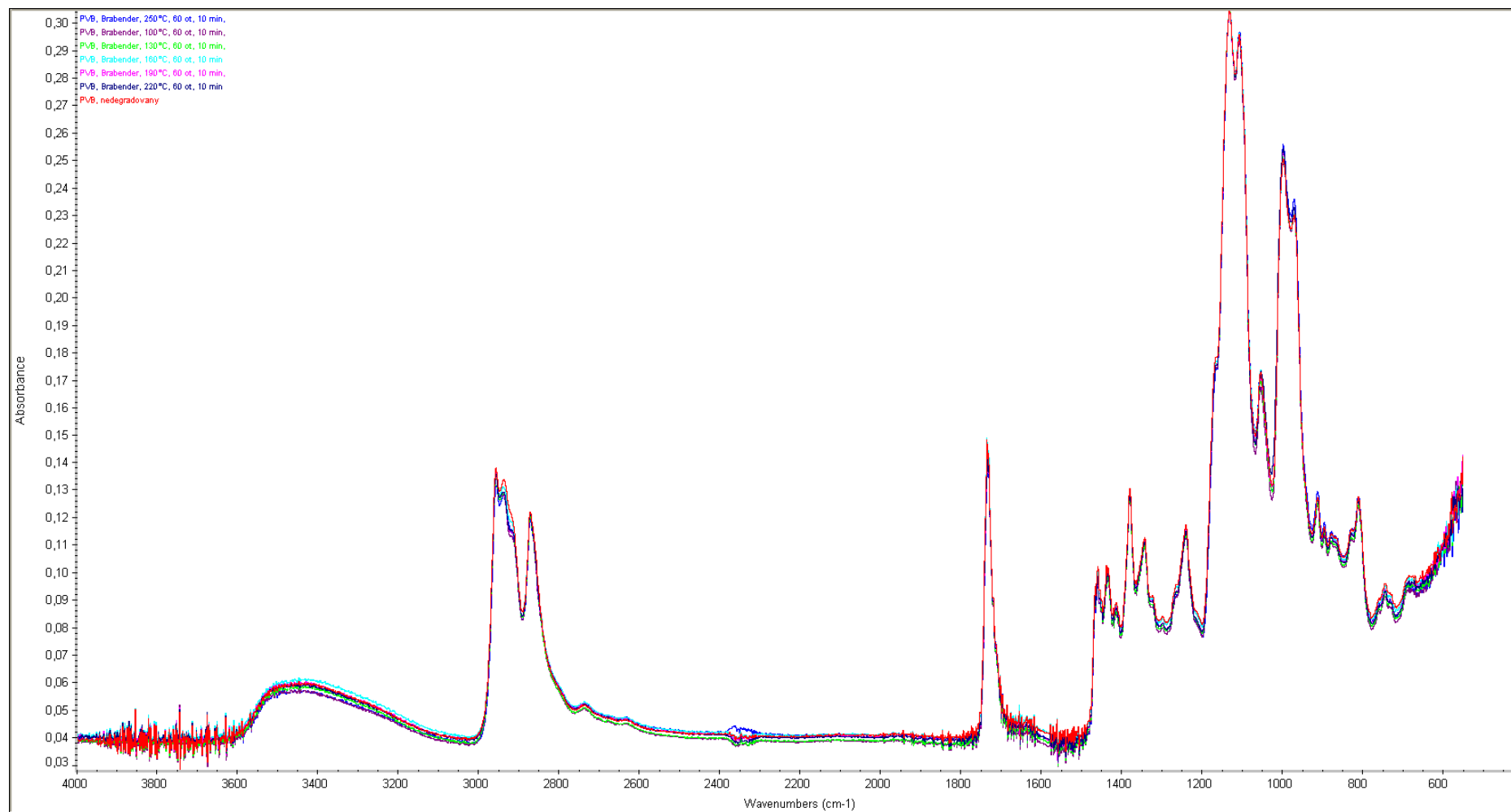


Obr. 39. FTIR spektrum nedegradovaného PVB

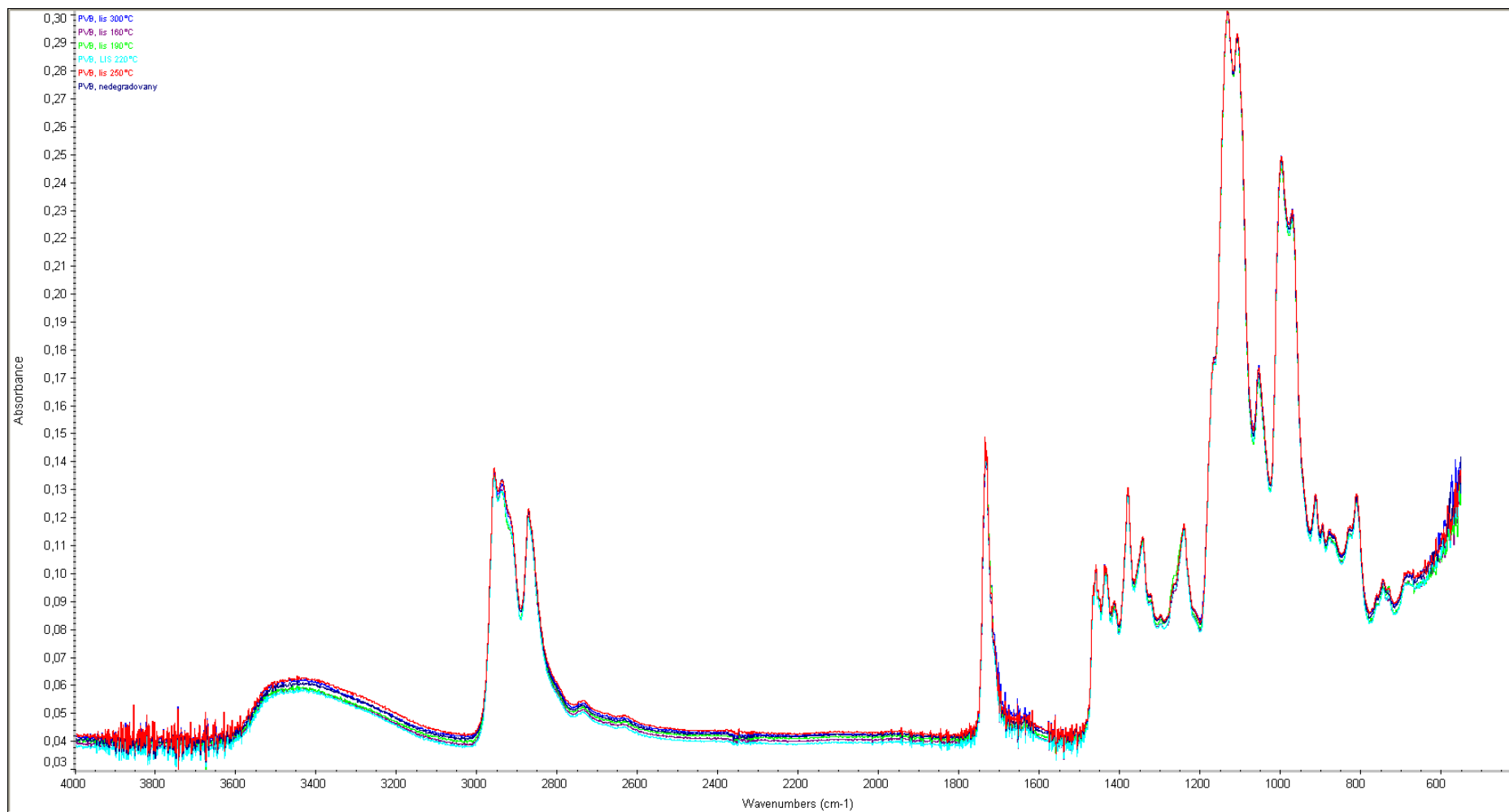




Obr. 40. FTIR spektra smykově degradovaných vzorků



Obr. 41. FTIR spektra termooxidačně degradovaných vzorků

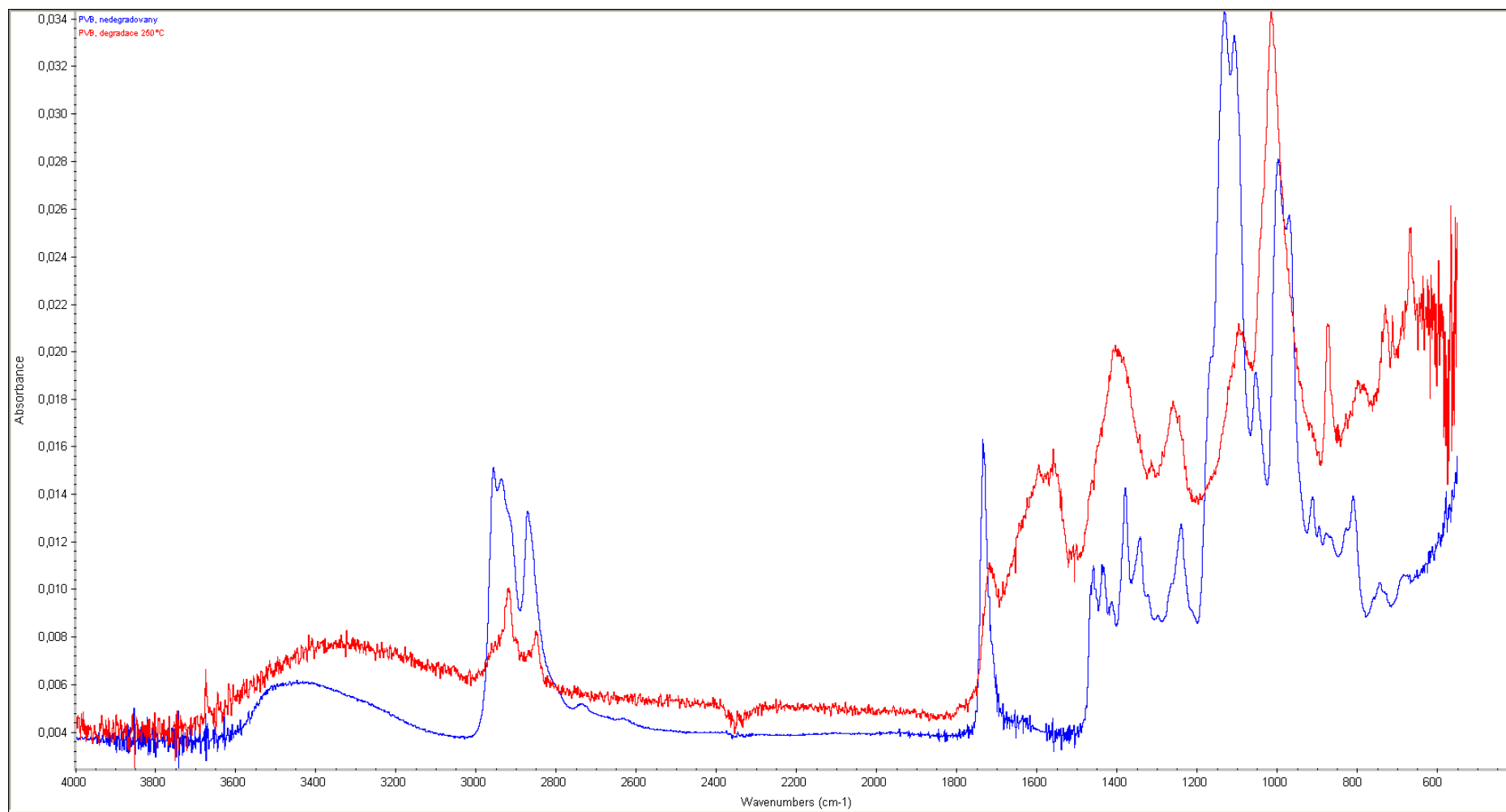


Obr. 42. FTIR spektra termicky degradovaných vzorků

Vzhledem k tomu, že měření infračervených spekter degradovaných materiálů PVB nesignalizovalo v podstatě žádnou změnu chemické struktury oproti nedegradovanému PVB, byl vytvořen již zmíněný nový vzorek.

V následujícím grafu (Obr. 43) je pro srovnání znázorněno spektrum nedegradovaného PVB spolu se spektrem vzorku degradovaného při 250 °C v tenké vrstvě. Na FTIR spektru nového vzorku lze pozorovat zásadní rozdíly a to především v oblasti vlnočtu 2 957  $\text{cm}^{-1}$ , který je téměř nezřetelný. Došlo tedy k úbytku C-CH<sub>3</sub> vazeb. Obdobně lze usuzovat na ztrátu C=O vazeb při vlnočtu 1 735  $\text{cm}^{-1}$ . Další výrazná změna je pozorována v oblasti C=C vibrací, kde byl zaznamenán výrazný nárůst těchto vazeb u degradovaného vzorku v porovnání se vzorkem nedegradovaným. Této vazbě odpovídají maxima ramínka 1 646 a píku 1 595 a 1557  $\text{cm}^{-1}$ . Vlnočet 1 406  $\text{cm}^{-1}$  pak popisuje přítomnost -CH=CH<sub>2</sub> vazby. Rovněž intenzita vazby C-O- se výrazně změnila (1131 a 1106  $\text{cm}^{-1}$ ). Dále lze zaznamenat nárůst vibrace 1014  $\text{cm}^{-1}$  související s C-H vazbou.

Na základě vyhodnocení infračerveného spektra vzorku degradovaného termooxidačně při teplotě 250 °C v tenké vrstvě byla doložena změna materiálu vlivem daných degradačních podmínek.



Obr. 43. FTIR spektra – porovnání nedegradovaného PVB se vzorkem termooxidačně degradovaného PVB při 250 °C v tenké vrstvě

## ZÁVĚR

Pro stanovení degradačních vlivů na změnu chemické struktury, změnu mechanických a fyzikálních vlastností vysokomolekulárního měkčeného polyvinylbutyralu byla použita fólie PVB s obsahem změkčovadla 28 % typu Butacite G.

Následně byl tento vstupní materiál podroben řízené smykové, termické a termooxidační degradaci. Podmínky degradace byly voleny tak, aby co nejvěrněji simulovali zpracovatelské postupy při jeho recyklaci.

Pro studium odolnosti vůči termické degradaci byly vzorky připraveny lisováním, kdy byl polymer namáhán zejména teplotně za omezeného přístupu vzduchu. Termooxidační stabilita PVB byla posuzována na vzorcích připravených v laboratorním hnětiči Brabender, ve kterém byly tyto vystaveny společnému účinku teploty, vzdušného kyslíku a mechanického namáhání. Pro posouzení vlivu smykového namáhání při nižších teplotách byla zvolena příprava vzorků na laboratorním dvouválci.

Aby bylo dosaženo optimálních zpracovatelských a zejména aplikačních podmínek, je polyvinylbutyralová fólie měkčena. Změkčovadlo, resp. jeho přítomnost ovlivňuje mimo jiné pružnost a houževnatost. Změna obsahu změkčovadla v PVB fólii vlivem degradace byla sledována na základě zkoušek odrazové pružnosti a měřením tvrdosti Shore D.

Za závěrů zkoušek odrazové pružnosti degradovaných vzorků je patrné, že smyková a termooxidační degradace za vymezených podmínek, neměla na obsah změkčovadla v PVB fólii žádný podstatný vliv. Jinak tomu bylo u vzorků podrobených řízené termické degradaci. Dobrá odrazová pružnost, srovnatelná s nedegradovaným PVB, byla potvrzena u vzorků termicky degradovaných při teplotách do 220 °C. Avšak po překročení této teploty došlo k výraznému poklesu hodnot odrazové pružnosti, patrně jako důsledku migrace změkčovadla z materiálu vlivem jeho odpaření.

Obsah změkčovadla byl usuzován také měřením tvrdosti Shore D. Vzorky degradované při teplotách do 220 °C nezaznamenaly výraznější pokles hodnot tvrdosti a lze tedy potvrdit závěry předchozích zkoušek odrazové pružnosti. Při překročení teploty degradace 250 °C došlo ke zvýšení tvrdosti PVB materiálu vlivem migrace změkčovadla.

Změkčovadlo patrně migrovalo i při vyšších teplotách, avšak při teplotě 300 °C, kdy došlo k poklesu tvrdosti vzorku, byla migrace změkčovadla zanedbatelná a pravděpodobně se projevilo snížení molekulové hmotnosti, jehož příčinou bylo narušení makromolekulárních řetězců PVB vlivem termické degradace.

Vzhledem ke své aplikaci PVB jako mezivrstvy při výrobě VBS je nutné, aby si přepracovaná fólie zachovala specifikované optické vlastnosti. Změna těchto parametrů byla sledována měřením propustnosti pro světlo, měření absorbance a bylo porovnáváno zabarvení vzorků vlivem degradace.

Na základě měření propustnosti pro světlo i absorbance bylo stanoveno vhodné rozmezí teplot degradace nemající vliv na optické vlastnosti v intervalu od 130 do 160 °C. Při teplotách nižších se patrně projevilo silné smykové namáhání, kdy převažovalo mechanické trhání makromolekulárních řetězců. Podobně u teplot vyšších, nad 160 °C, vlivem degradace, hodnoty transmitance klesly, resp. hodnoty absorbance vzrostly, v porovnání s nedegradovaným materiálem. V obou případech tak došlo k negativnímu ovlivnění optických vlastností.

Z hlediska hodnocení změny zabarvení studovaných vzorků, bylo potvrzeno, že smyková degradace za daných teplot nemá výrazný vliv na změnu optických vlastností. V případě vzorků, jež byly podrobeny termooxidační degradaci, byl stanoven, jako vhodný interval pro přepracování od 100 do 160 °C. Vzorky degradované teplotami vyššími vykazovali velmi zřetelné zabarvení do žluta až žlutohněda. Termicky degradované vzorky si na základě posouzení změny zabarvení zachovaly dobré optické vlastnosti při teplotách od 160 do 220 °C.

Byla sledována změna chemické struktury na základě spektrální analýzy degradovaných vzorků. Získaná spektra nejevila žádné výrazné změny v porovnání s nedegradovaným materiálem PVB a lze tedy usuzovat, že za daných podmínek degradace, nedošlo k zásadní změně v chemické povaze materiálu.

Změna chemické struktury byla sledována až na nově připraveném vzorku, jež byl podroben termooxidační degradaci při teplotě 250 °C v tenké vrstvě, kdy byl znásoben prostup tepla a zintenzivněn přístup vzduchu.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Měřínská, D., Tupý, M., Kašpárková, V., Degradation of plasticized PVB during reprocessing by kneading, *Macromolecular Symposia*, č. 286, str. 107 – 115, 2009
- [2] Tupý, M., Zvoníček, J., Měřínská, D., Problematika recyklace PVB fólie určené pro bezpečnostní skla, FT UTB ve Zlíně, *Plasty a kaučuk*, 2008
- [3] Popelková, J., Porovnání mechanických a fyzikálních změn vlastností PVB při různých typech degradací, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, 2009
- [4] Svoboda, J., Studium vlastností polyvinylbutyralových fólií, Kandidátská disertační práce, VUT v Brně, Fakulta technologická, 1987
- [5] Ducháček, V., *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 2. vyd., Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006, ISBN 80-7080-617-6
- [6] Mleziva, J., Šňupárek, J., *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*, 2. vydání, Praha, Sobottáles, 2000, ISBN 80-85920-7
- [7] Veselý, K., *Polymery: struktura, syntézy, vlastnosti, zpracování*, Brno, ČSPCH, 1992, Ev. č. 80-02-00951-7
- [8] Webové stránky Sekisui Chemical Co., [online], [cit. 7.6.2010], dostupné z: <http://www.sekisui.co.jp/cs/eng/products/type/slecbk/index.html>
- [9] Pištěk, D., Stanovení změn chemických vlastností PVB při různých typech degradací, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, 2008
- [10] Sázovský, M., Multifunkční zasklení 2 – Bezpečnostní skla, 2008, [online], [cit. 7.6.2010], dostupné z: <http://www.imaterialy.cz/clanky/multifunkcni-zaskleni-sklo-a-solarni-ochrana/3008/multifunkcni-zaskleni-2-bezpecnostni-skla/>
- [11] Sedláček, K., DuPont koupil unikátní českou technologii, [online], [cit. 8.6.2010], dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/dupont-koupil-unikatni-ceskou-technologie>
- [12] DuPont investuje 14 miliónů USD do nové továrny v Holešově v České republice [online], [cit. 8.6.2010], dostupné z:



- [http://www2.dupont.com/Czech\\_Republic\\_Country\\_Site/cs\\_CZ/Media\\_Center/Press\\_Releases/DuPont%20Holesov1.pdf](http://www2.dupont.com/Czech_Republic_Country_Site/cs_CZ/Media_Center/Press_Releases/DuPont%20Holesov1.pdf)
- [13] Matys, V., Studium adhezivních vlastností PVB fólie ke sklu, Diplomová práce, VUT v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, 1973
- [14] Ducháček, V., Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vydání, Praha, VŠCHT Praha, 2006, ISBN 80-7080-617-6
- [15] Doležel, B., Odolnost plastů a pryží, Státní technické nakladatelství, Praha, 1981
- [16] Měřínská, D., Tupý, M., Popelková, J., 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
- [17] Bartesová, M., Příprava interkalátů prostých aminů a jejich využití v polymerní matici, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, 2005
- [18] Kania, P., Infračervená spektrometrie, [online], [cit. 5.7.2010], dostupné z: [http://www.vscht.cz/anl/lach1/7\\_IC.pdf](http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf)
- [19] Schätz, M., Vondráček, P., Zkoušení polymerů (skripta), 2. dopl. přeprac. vydání, Praha, Vydavatelství VŠCHT, 1988
- [20] Kubík, J., Zytka, A., Zkušební metody v gumárenství, SNTL Praha, 1962
- [21] ČSN 62 1480 Stanovení odrazové pružnosti na přístroji Shob
- [22] Šarman, Z., Vliv hyperelastických vlastností podkladových desek pražců na chování a napjatost, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, 2006
- [23] Holík, Z., Vliv elektromagnetického pole na mechanické vlastnosti plastů, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, 2007
- [24] Holzbecker, Z., Churáček, J., Analytická chemie, 1. vydání, Praha, SNTL, 1987
- [25] Hlava, M., Vliv vulkanizačního systému na vlastnosti NBR a jeho adhezi ke kovu, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, 2009

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

3GO	změkčovadlo, triethylenglykol-di(2-ethylhexoát)
A	absorbance
ATR	metoda zeslabeného úplného odrazu (z angl. Attenuated Total Reflection)
-CH <sub>3</sub>	methylová skupina
-CHO	aldehydická skupina
-CO	ketonická skupina
-COOH	karboxylová skupina
EVA	ethylenvinylacetát
FIR	daleká infračervená spektroskopie (z angl. far infrared)
FTIR	infračervený spektrometr s Fourierovou transformací
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kyselina sírová
HCl	kyselina chlorovodíková
HNO <sub>3</sub>	kyselina dusičná
MIR	střední infračervená spektroskopie (z angl. middle infrared)
NaHCO <sub>3</sub>	hydrogenuhličitan sodný
NaOH	hydroxid sodný
NIR	blízká infračervená spektroskopie (z angl. near infrared)
M <sub>w</sub>	hmotnostní průměr molekulových hmotností
-OH	hydroxylová skupina
PE	polyethylen
PET	polyethylentereftalát
PS	polystyren
PVAC	polyvinylacetal

---

PVAL	polyvinylalkohol
PVB	polyvinylbutyral
R	reflektance
T	transmitance
$T_f$	teplota tečení
$T_g$	teplota skelného přechodu
$T_m$	teplota tání
VÚGPT	Výzkumný ústav gumárensko plastikářské technologie
VIS	spektrofotometrie ve viditelné oblasti spektra
$\epsilon_\lambda$	molární absorpční koeficient
$\lambda$	vlnová délka

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1. Schéma přípravy PVAC.....	12
Obr. 2. Schéma výsledného PVB.....	13
Obr. 3. Schéma linky na výrobu PVB fólií.....	18
Obr. 4. Závislost adheze PVB ke sklu na množství -OH skupin.....	19
Obr. 5. Příklad složení VBS.....	21
Obr. 6. Typicky deformované VBS při zadržení předmětu.....	23
Obr. 7. Typicky deformované VBS při projití předmětu skrz.....	24
Obr. 8. Role PVB fólie do automobilů s tmavým pruhem.....	25
Obr. 9. Čelní sklo automobilu s tmavým pruhem.....	26
Obr. 10. Nahromaděný trim PVB fólie.....	26
Obr. 11. Rekuperovaná PVB fólie z automobilních skel.....	28
Obr. 12. Schéma autooxidace polymeru.....	32
Obr. 13. Elektromagnetické spektrum.....	36
Obr. 14. Schéma absorpčního spektrofotometru.....	40
Obr. 15. Schobův přístroj pro stanovení odrazové pružnosti.....	42
Obr. 16. Zkušební hrot tvrdoměru typu A a D.....	44
Obr. 17. FTIR spektrometr AVATAR 320 firmy Nicolet.....	52
Obr. 18. Spektrofotometr Unicam Helios $\epsilon$ .....	53
Obr. 19. Elastomer Shob.....	54
Obr. 20. Tvrdoměr BS61.....	55
Obr. 21. Odrazová pružnost – degradace smyková.....	57
Obr. 22. Odrazová pružnost – degradace termooxidační.....	58
Obr. 23. Odrazová pružnost – degradace termická.....	59
Obr. 24. Tvrdost Shore D po 1 s – degradace smyková.....	61
Obr. 25. Tvrdost Shore D po 1 s – degradace termooxidační.....	62
Obr. 26. Tvrdost Shore D po 1 s – degradace termická.....	63
Obr. 27. Tvrdost Shore D po 15 s – degradace smyková.....	65
Obr. 28. Tvrdost Shore D po 15 s – degradace termooxidační.....	66
Obr. 29. Tvrdost Shore D po 15 s – degradace termická.....	67
Obr. 30. Transmittance – degradace smyková.....	69
Obr. 31. Transmittance – degradace termooxidační.....	70

---

Obr. 32. Transmittance – degradace termická .....	71
Obr. 33. Absorbance – degradace smyková.....	73
Obr. 34. Absorbance – degradace termooxidační.....	74
Obr. 35. Absorbance – degradace termická .....	75
Obr. 36. Zabarvení vzorků PVB degradovaných smykově na laboratorním dvouválci.....	76
Obr. 37. Zabarvení vzorků PVB degradovaných termooxidačně na hnětiči Brabender .....	77
Obr. 38. Zabarvení vzorků PVB degradovaných termicky .....	78
Obr. 39. FTIR spektrum nedegradovaného PVB .....	80
Obr. 40. FTIR spektra smykově degradovaných vzorků.....	81
Obr. 41. FTIR spektra termooxidačně degradovaných vzorků .....	82
Obr. 42. FTIR spektra termicky degradovaných vzorků.....	83
Obr. 43. FTIR spektra – porovnání nedegradovaného PVB se vzorkem termooxidačně degradovaného PVB při 250 °C v tenké vrstvě .....	85

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1: Hodnoty měření odrazové pružnosti.....	56
Tab. 2: Hodnoty měření tvrdosti Shore D po 1 s .....	60
Tab. 3: Hodnoty měření tvrdosti Shore D po 15 s .....	64
Tab. 4: Hodnoty transmitance .....	68
Tab. 5: Hodnoty absorbance .....	72