

Možnosti recyklace směsí termoplastických polymerů

Phạm Thị Thu Thủy

Bakalářská práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Thuy PHAM THI THU**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Možnosti recyklace směsí termoplastických polymerů**

Zásady pro vypracování:

1. Současné možnosti recyklace směsí termoplastických materiálů
2. Rozdělení termoplastických materiálů, popis problematiky
3. Vlastnosti a použití recyklovaných termoplastů
4. Zpracujte závěry

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Brandrup, Johannes; *Recycling and Recovery of Plastics*, 1996
2. U.S. Environmental Protection Agency; Curlee, T.R.; Das, S.; *Plastic Wastes - Management, Control, Recycling and Disposal*, 1991
3. Aguado, Jose; Serrano, David P.; *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*, 1999
4. La Mantia, F.P.; *Recycling of PVC and Mixed Plastic Waste*; 1996

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Lubomír Beníček

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2008

Termín odevzdání bakalářské práce:

30. května 2008

Ve Zlíně dne 11. února 2008



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Lubomír Beníček za odborné vedení, rady a připomínky věnované mé bakalářské práci.

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

Ve Zlíně, 30. 05. 2008

.....

Podpis studentky

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce pojednává o možnostech recyklace směsí termoplastických polymerů současnými technologiemi, charakterizuje jednotlivé směsi polymerů, které se v současnosti používají. Práce rovněž zmiňuje problematiku recyklace některých polymerů. Závěrem jsou popsány vlastnosti takto recyklovaných polymerních směsí.

Klíčová slova: termoplasty, recyklace, směsi polymerů, vlastnosti

ABSTRACT

This bachelor thesis deals about possibilities of recylation of thermoplastics polymer blends using presents techniques. It also characterize presently used polymer blends and discuss the problems of recycling certain polymers. At the end the thesis describes properties of such recycled polymer blends.

Keywords: thermoplastics, recycling, polymer blends, properties

OBSAH

ÚVOD	8
1 SOUČASNÉ MOŽNOSTI RECYKLACE SMĚSÍ TERMOPLASTÝCH POLYMERŮ	9
JEDNOTLIVÉ METODY RECYKLACE	9
1.1 RECYKLACE POLYMERŮ	9
1.2 RECYKLACE VÝCHOZÍHO PRODUKTU.....	11
1.3 REKUPERACE ENERGIE	12
2 ROZDĚLENÍ SMĚSÍ TERMOPLASTICKÝCH MATERIÁLŮ	14
2.1 HOMOGENNÍ SMĚSÍ.....	14
2.2 HETEROGENNÍ SMĚS	14
2.3 MÍSIBILITA PLASTŮ A ROLE KOMPATIBILIZÉRU V HETEROGENNÍCH SMĚSÍCH	15
2.3.1 PP/POM směs.....	15
2.3.2 PE/PVC směs	17
2.3.3 PE/PS směs.....	18
2.3.4 PP/PE směs.....	20
2.3.5 PC/ABS směs	21
2.3.6 ABS/PVA směs.....	24
3 VLASTNOSTI RECYKLOVANÝCH SMĚSÍ TERMOPLASTŮ	26
3.1 VLASTNOSTI RECYKLOVANÝCH SMĚSÍ TERMOPLASTŮ PC/ABS	27
3.2 VLASTNOSTI RECYKLOVANÝCH SMĚSÍ PE/PP	28
3.3 VLASTNOSTI RECYKLOVANÝCH SMĚSÍ TERMOPLASTŮ PE/PS.....	28
4 POUŽITÍ RECYKLOVANÝCH SMĚSÍ TERMOPLASTŮ	29
5 ZÁVĚR	30

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	31
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	32
SEZNAM OBRÁZKŮ	37
SEZNAM TABULEK.....	38

ÚVOD

S rozvojem techniky se sortiment plastů rychle rozšiřoval. Ve výzkumných organizacích celého světa se vyvíjejí nové, speciální plastické hmoty, použitelné v extrémních podmínkách. Nejvýznamnější tendencí termoplastů směsí, tj. k polymerům, které lze opakovaně ohřevem převést do taveniny nebo viskózního toku a ochlazením nechat ztuhnout při teplotách pod teplotou tání.

Směsí termoplasty výroby je velmi důležitým zářením růstů a používáním výrobky v průmyslově vyspělých zemích. Jako je rozsáhlost sortimentu, technická úroveň výroby, péče o rozvoj nových aplikací, technické služby atd.

To je směsí, které se špatně rozkládá v přírodě, doba rozpadu může dosáhnout až 100 let, takže ho potřebujeme recyklovat.

1 SOUČASNÉ MOŽNOSTI RECYKLACE SMĚSÍ TERMOPLASTÝCH POLYMERŮ

Podle kvalifikovaného odhadu tvoří odpadní plasty asi 7 % hmotnosti z celkového množství tuhého komunálního odpadu, avšak jejich objemový podíl je přibližně dvakrát vyšší. Hlavní proud odpadních plastů směřuje do komunálního odpadu z domácností, průmyslových a drobných živností. Tuto směs odpadních plastů tvoří především použité obaly a drobné užité předměty s krátkodobou životností.

Jednotlivé metody recyklace

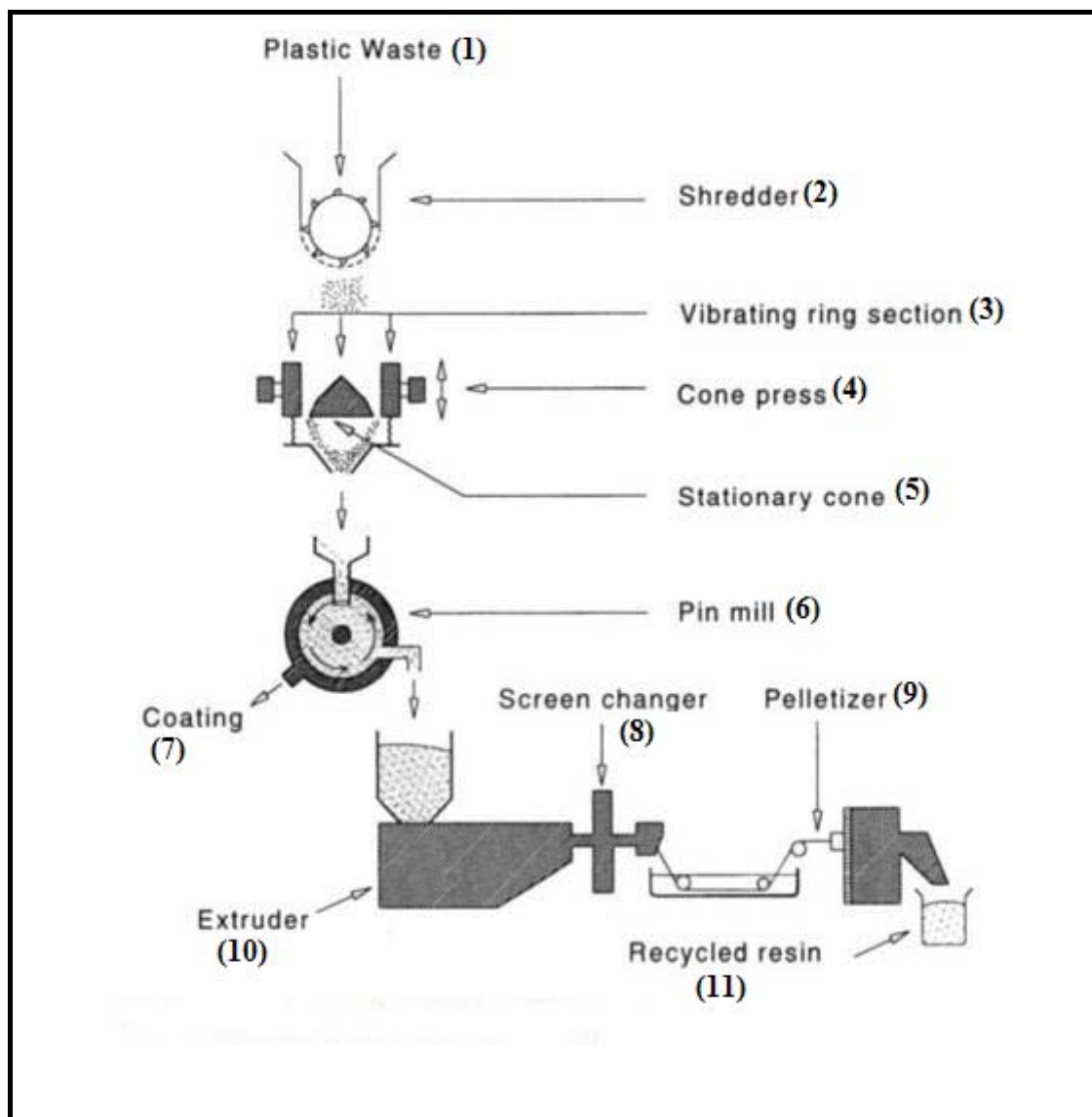
1.1 Recyklace polymerů

Polymerní recyklace, která je mechanická recyklace. Mechanická nebo materiální recyklace polymerů zahrnuje mnoho zpracování a operací: rozdělování plastů, umývání pro odstranění špíny a nečistoty, rozmělnění a mačkání pro zmenšení velikosti plastových částic, protlačování za tepla a přepracování v novém plastovém zboží.(viz.obraz1.)

Navíc, většiny polymerů trpí určitou degradací během jejich používání kvůli efektu četných faktorů jako teplota, ultrafialové záření, kyslík a ozón. Tato degradace vede k progresivní redukci v délce a k částečné oxidaci polymerových řetězců.

Proto recyklované polymery obvykle vykazují nižší vlastnosti a výkonnosti než čistý materiál, a jsou vhodné pouze pro nenáročné aplikace. Recyklace plastů bez předchozího oddělení polymerů vyprodukuje materiál s mechanickými vlastnostmi podobné jako dřevo, z toho důvodu je často užíván jako náhrada dřeva v určitých aplikacích. Lepší kvalita recyklovaných plastů je dosahována, když oddělení pryskyřic je prováděn před přetvářeným krokem. Avšak, ani v tomhle případě, recyklované plasty nemohou být použity v potravinových obalech, dokud se přímý kontakt s jídlem lze vyhnout.

Alternativa vynalezena v posledních letech pro propagaci užívání recyklovaných plastů byla příprava nádob s trojvrstevnými stěnami. Prostřední vrstva je nejsilnější a je vyrobena z recyklovaného polymeru, zatímco nejtenčí vnější a vnitřní vrstva jsou vyrobeny z přírodního materiálu. S tímto přístupem přímý kontakt mezi recyklovaným polymerem a oběma spotřebitelem a produktem v nádobě je zabráněn.



Obr. 1: Proces mechanické recyklace plastů

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| (1) Odpad plastů | (7) Spřádání |
| (2) Drtič | (8) Měnič průvlastku |
| (3) Sekce vibračních sít | (9) Granulování stroj |
| (4) Kuželový lis | (10) Vytlačovací stroj |
| (5) Pevný kužel | (11) Recyklovaný polymer |
| (6) Jehlový mlýn | |

1.2 Recyklace výchozího produktu

Je založeno na dekompozici polymerů přes teplo, chemické látky a katalyzátory k vytváření variant produktů sahajících z počátečních monomerů k směsím sloučenin, hlavně hydrokarbonáty, s možnými aplikacemi jako zdroj chemikálií nebo paliv. Produkty se různěji z plastické dekompozice ukázaných vlastností a kvality podobné těm jejich protějšků připravovanými běžnými metodami.

Široká variace procedur a úprav byla zkoumána pro recyklace výchozího produktu plastových a gumových odpadů. Metody jsou klasifikovány do následujících kategorií:

- Chemická depolymerace reakcí s určitými prvky k získání počátečních monomerů.
- Zplynování kyslíkem a/nebo párou k produkci syntetického plynu.
- Tepelná dekompozice polymerů ohříváním v ochranném prostředí.
- Katalytické rozbíjení a přetváření. Polymerové řetězce jsou rozbíjeny efektem katalyzátorů, které podporují štěpující reakce.
- Hydrogenace. Polymer je zredukován spojenými postupy tepla, hydrogeniu a v mnohých případech katalyzátorů.

Vývoj a současný stav těchto alternativních metod recyklace výchozího produktu jsou popsány v následujících kapitolách. V současnosti, recyklace výchozího produktu je omezen procesem ekonomickými spíše než technickými důvody.

1.3 Rekuperace energie

Tato metoda by měla být spalování odpadů. Technologie spalování odpadů ve spalovnách jsou založeny na dvou metodách:

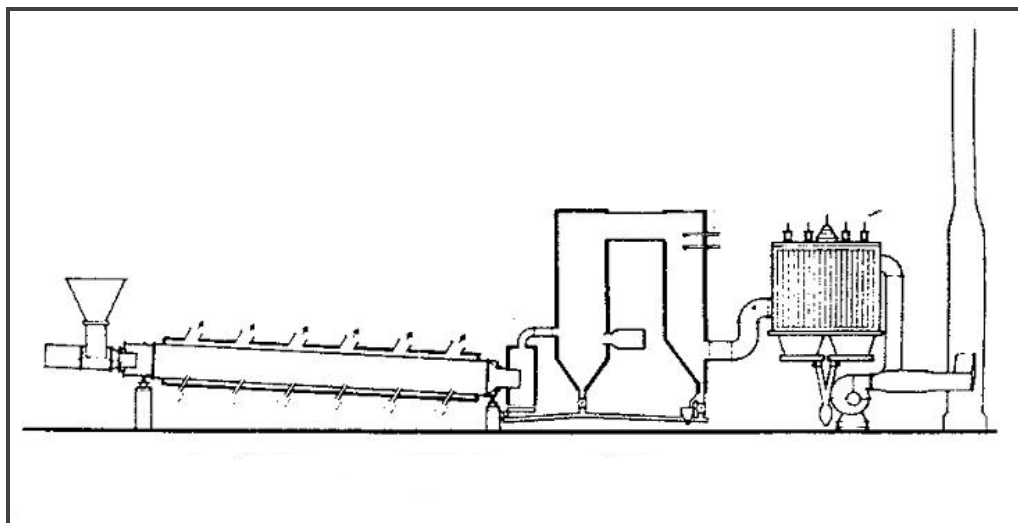
- spalování tuhých odpadů ve spalovnách
- spalování tuhých i kapalných odpadů v rotačních cementových pecích.

Odpady se zahřívají stykem s horkými spalinami, předehřátým vzduchem, sáláním ze stěn pece. Zbývající materiál se dále odplyňuje a hoří pomaleji.

Předpoklady pro spalování je dostatek:

- spalovacího vzduchu (1,5 – 2 nás. přebytek)
- tepla pro rychlé zahřátí odpadu na zápalnou teplotu 250 – 400 °C. Při pomalém se část škodlivin nemusí spálit → odpaří se → unikne do ovzduší.
- teploty hoření. Vzhledem k zápalné teplotě sazí (700-750 °C) je nutné, aby ve spalovací komoře neklesla teplota pod 800 °C.
- zdržení spalin v pásmu vysokých teplot (v dohořívání komoře 1 až 2 s) ⇔ spalování látek neprobíhá okamžitě.

Spalování v pecích musí vyhovovat řadě vzájemně si odporujících požadavků. Např. papír shoří velmi rychle, ale balík časopisů nikoliv, pneumatika projde spalovacím zařízením jen ohořelá, hliník se taví a může zalepovat roštnice.



Obr. 2: Rotační pec se zařízením na čištění

Rotační pece jsou vyžděné válce s mírným sklonem, které se pomalu otáčejí a tím zajišťují míšení odpadů. Teplo je předáváno spaliny všemi třemi způsoby:

- sáláním plamene na odpady i na odkrytou část vyzdívky,
- sdílením tepla ze spalin na odpady,
- vedením tepla z horké vyzdívky do lože odpadů.

Tento typ pecí je zvláště výhodný pro směs průmyslových i komunálních odpadů, pastovité i kapalné odpady a kaly. Spalovací teploty jsou 1100 - 1200 °C

2 ROZDĚLENÍ SMĚSÍ TERMOPLASTICKÝCH MATERIÁLŮ

2.1 Homogenní směsí

Homogenní směs (roztok) je systém dvou nebo více složek, v němž neexistuje rozhraní mezi jednotlivými složkami. Příkladem takové směsi je např. čistý vzduch nebo mořská voda.

V závislosti na vnějších podmínkách mohou být roztoky plné (např. vzduch), kapalné (např. čaj), nebo pevné (např. sklo).

Roztoky se skládají z rozpouštědla a rozpuštěných látek. Rozpouštědlo je látka, ve které jsou ostatní látky rozptýlené, neboli dispergované. Rozpouštědlem je často látka, která je v nadbytku. Je-li látka kapalina, pak je kapalina rozpouštědlem. Pokud je složkou voda, tak je voda vždy rozpouštědlem.

2.2 Heterogenní směsí

Heterogenní směs je systém složek z několika fází. Na rozhraní těchto fází se chemické a fyzikální vlastnosti mění skokem. Nazývá se též směs různorodá.

Je to takový druh směsi, ve kterém jednotlivé můžeme rozlišit pouhým okem. Typickým příkladem takové směsi je např. žula, v níž můžeme zřetelně vidět rozhraní mezi fázemi. Máme dvě možnosti třídění heterogenních směsí. První z nich je třídění podle počtu složek, takhle se dělí na dvousložkové, tříložkové a vícesložkové. Druhá možnost je třídění heterogenních směsí podle jejich složení.

2.3 Mísitelnost plastů a role kompatibilizéru v heterogenních směsích

2.3.1 PP/POM směs

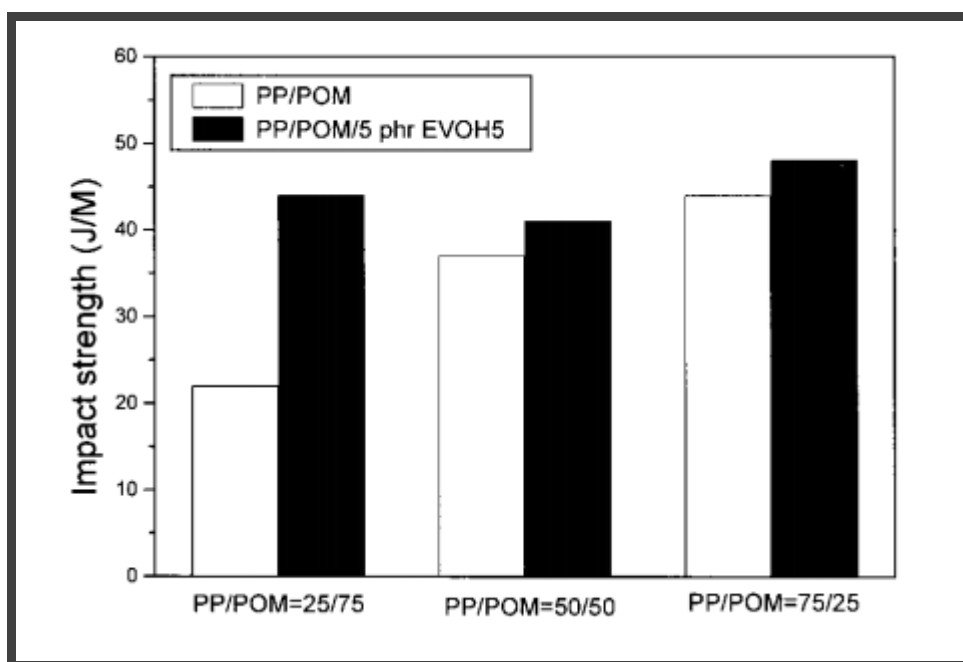
Polyoxymethylen POM je jeden z hlavního technického termoplastického materiálu, mají velmi dobré mechanické vlastnosti: pevnost v tahu, ohybový modul. Polypropylen PP mají lepší ohebnost a větší rázovou houževnatost, ale mají nižší pevnost v tahu. PP a POM mají podobný bod tání, viskozitu a zpracování teplotu. Proto, směs PP/POM aby měl lepší rázovou odolnost pro POM a lepší ohybový modul pro PP. (Např. rázová houževnatost (5 % POM) a ohybový modul (20 % POM) v směsi PP/POM budou vyšší než čistý PP.)

Tab. 1: Tahové a rázové vlastnosti PP/POM/EVOH směsi

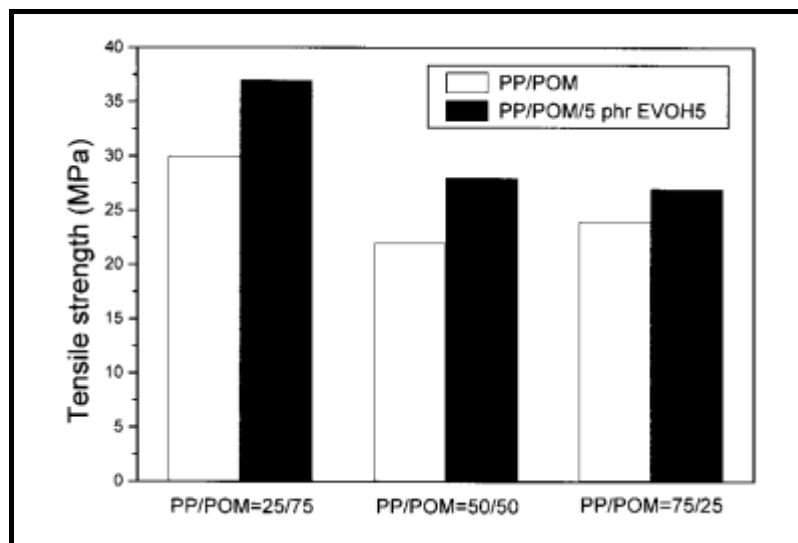
Složení	Pevnost v tahu (MPa)	Modul pevnosti v tahu (MPa)	Rázová houževnatost (J/m)
POM	46	2676	40
POM/EVOH5=100/5	46	2508	54
PP/POM=25/75	30	2227	22
PP/POM/EVOH5=25/75/5	37	2292	44
PP/POM=50/50	22	2022	37
PP/POM/EVOH1=50/50/2,5	32	2129	56
PP/POM/EVOH2=50/50/2,5	29	2212	48
PP/POM/EVOH5=50/50/1	28	2248	48
PP/POM/EVOH5=50/50/2,5	26	2176	46
PP/POM/EVOH5=50/50/5	28	2253	41
PP/POM/EVOH5=50/50/10	29	2304	38
PP/POM=75/25	24	1924	44
PP/POM/EVOH5=75/25/5	27	2072	48
PP	21	1579	53

Polymer směsí polypropylenu PP a polyoxymethylenu POM jsou smíšeno kopolymerem etylen-vinylalkoholem EVOH. (EVOH kopolymer s obsahem vinylalkoholu 15%, 26% a 56% jsou EVOH1, EVOH2, EVOH5.). EVOH aby měl vhodný kompabilizer pro PP a POM.

V (Tab. 1) ukazuje pevnost v tahu, modul pevnosti v tahu, rázová houževnatost PP/POM směsi. Kompatibility a nekompatibilita PP/POM směsi jsou předloženy srovnatelný tahový modul hodnotu. Účinek složeného a EVOH5 kompatibilizery v rázové houževnatosti PP/POM ukazuje na (Obr. 3) Nezaměnitelnost (nekompatibilita) PP/POM směsi, rázová houževnatost zvýšení se zvýšeními PP obsahuje ve směsi.



Obr. 3: Vliv složení a kompatibilizéru EVOH5 na rázovou houževnatost Izod PP/POM



Obr. 4: Účinek kompozice a kompatibilizéru EVOH5 na pevnost v tahu PP/POM

EVOH kopolymer aby mohl demonstrovat účinek kompatibilizery pro nemísitelný a neslučitelný PP/POM směsi.

2.3.2 PE/PVC směs

Směsí zaměnitelnost PE/PVC je připravené kopolymery, který jsou velmi rozšířeny v přirozených makromolekulárních látkách a transplantace pracovní postupu. Jejich houževnatost údaje průměr směsí je 50/50 hm. % a obsahuje 5 hm. % kopolymeru.

Tab. 2: Koncentrace kopolymeru PE/PVC směsi

Koncentrace kopolymeru PE/PVC směs (%)	σ_R (10^7 Pa)
0	0,60
2,5	1,07
5	1,15
10	1,17
15	1,16

Směs bude získat nejlepší vlastnosti, kdy dostávají 5 hm. % kopolymer. Jestli koncentrace kopolymeru je nižší, provedení lepší postupně. Vždycky po ozonizaci, předloží množství homopolymerů způsobený termickou nebo hydroperoxidickou iniciací, kopolymeru zpracování provedeními monomery.

Tab. 3: Mechanické vlastnosti PE/PVC směsí proti složkami

Ratio		$\sigma_R (10^7 \text{ Pa})$			$\varepsilon (\%)$			E (10^7 Pa)		
PE	PVC	a	b	c	a	b	c	a	b	C
100	0	0,80	0,80	0,80	238	238	238	9,7	9,7	9,7
80	20	0,64	0,87	0,88	54,2	57,0	56,0	12,6	12,7	12,8
60	40	0,62	1,07	1,06	28,4	20,3	19,7	13,4	23,5	22,4
50	50	0,60	1,25	1,26	15,5	12,7	13,3	24,3	33,7	33,8
40	60	0,67	1,38	1,35	9,30	7,30	7,50	30,9	45,2	43,7
20	80	1,27	1,88	1,85	3,40	7,60	7,30	50,3	70,2	70,2
0	100	4,80	4,80	4,80	7,60	7,60	7,60	106,3	106,3	106,3

σ : Napětí, ε : relativní prodloužení, E: modul

Tento výsledek zkoušku při PE/PVC směsi, **a** je čištěný kopolymer, **b** je 5 % čištěného kopolymeru, **c** je 5 % znečištěného kopolymerů. Vyjadřuje se zlepšit mechanické vlastnosti směsí. Čištění krok je zbytečný v oblasti použití. Pevnost při přetržení a modul jsou dvě důležité charakteristicky. Prodloužení při přetržení zůstává jako konstanty, a někdy se sníží. Ukazují že, směs získá a křehký chování.

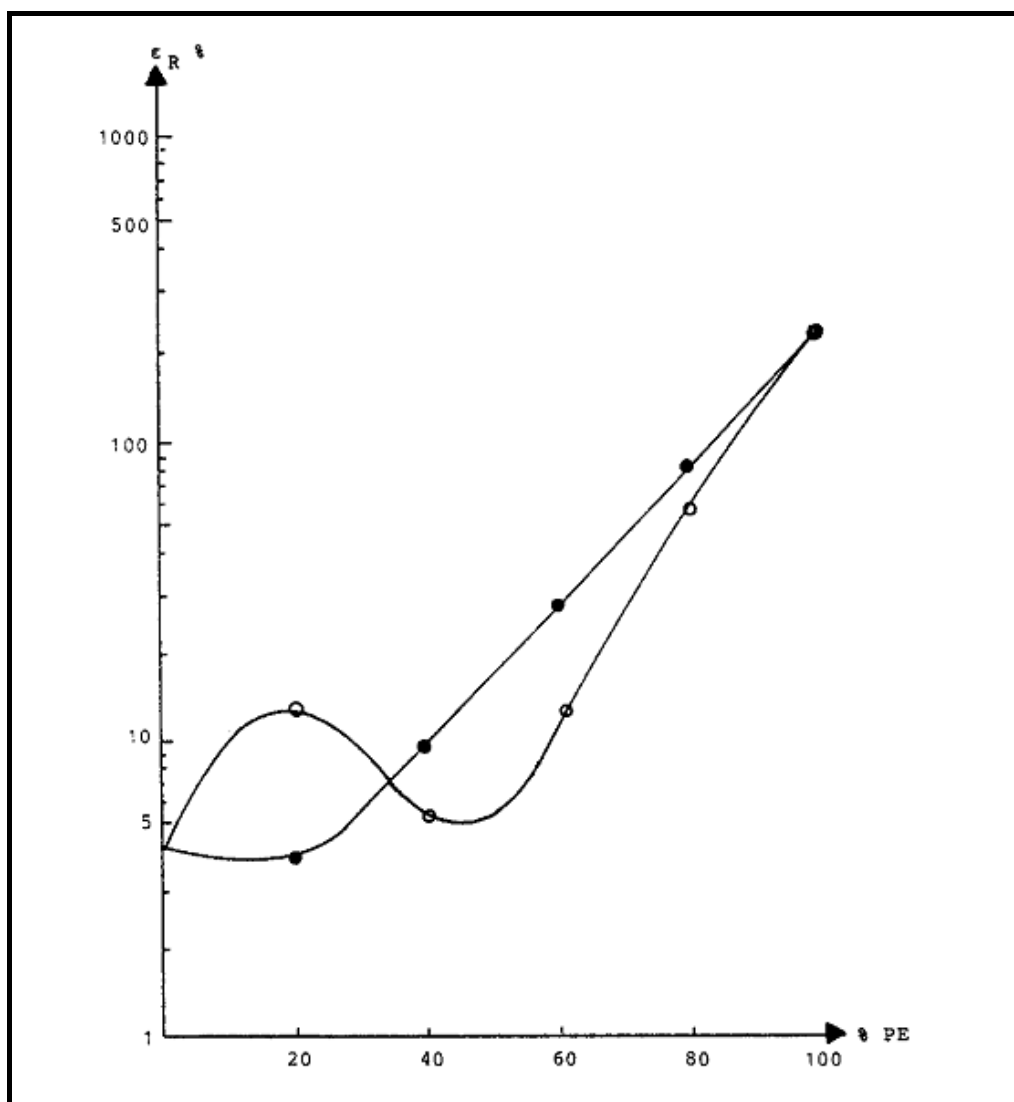
2.3.3 PE/PS směs

Směsi polyetyleny a polystyrenu PE/PS jsou komerční význam. Dvě typy směsi jsou komerční zájmy: První, směs PE/PS s trochu či neslučitelností (nekompatibilitami) může použít jako plastový papír. Druhé, dobrá kompatibilita směsi s přizpůsobenými kopolymerem použití jako obalový materiál.

Směs PE/PS byl použití P (EgS) kopolymeru mají roubování stupeň 31 % a molekulární průměr asi 20000 (průměr transplantace na řetězci mající 6000). Pro 50/50 směs,

určená optimální množství potřebných kopolymerů do kompatibility. Množství kopolymeru je velmi malé, který dostatečný tvoří kompatibility směsí. Nad 2,5 hm. %, pevnost při přetření směsí se snižuje značně.

Směs bez kompatibilizéru ukazuje dobrou mechanickou vlastnost uvnitř aritmetického středu podmínek směsí kompozice.



Obr. 5: Variace prodloužení při přetření PE/PS směsí (o- nekompatibilizeru, ●- při 5 hm. % kompatibilizeru)

Pro směsi bez kompatibilizery, obsah kolem 0-30 hm. % PE, prodloužení při přetržení hodnota dosáhne maximální 20 % PE. Přídavek kopolymeru nezlepší prodloužení, který ještě se snižuje. Kopolymery ukazuje minimální kolem 50 hm. % PE, prodloužení kompatibilita směsi zvyšuje a je vyšší než prodloužení materiálu.

2.3.4 PP/PE směs

Směs polypropylenu PP a polyethylenu PE přitahuje komerčního zájmu. Jeden z důvodů přidávání PE pro PP je zlepšení chování nízkoteplotní v posledních polymerech. Většina z tohoto PP/PE směsi obsahuje rozvětvený polyetylen LDPE (nízkohustotní, vysokotlaký), lineární nízkohustotní polyetylen LLDPE.

Hlavní směsi jsou nemísitelné. Mísitelnost o PP s PE závisí na molekulovou váhu a strukturního součásti. Kompatibilizer PP/PE směsi může být ustálený připojeními etylenpropylen kopolymer.

Vzhledem k nemísitelnosti, PE/PP směsi ukazuje struktura dvě fáze, může být ke škodě směsi výkonu ve velkém napětí. Avšak, zvýší se krystaly a využití výsledky v mechanické vlastnosti.

Když PE/PP směs má tažnost zvýší ve vlastnosti, tak krystaly dvěma polymerů mění různé a nelineární na složku.

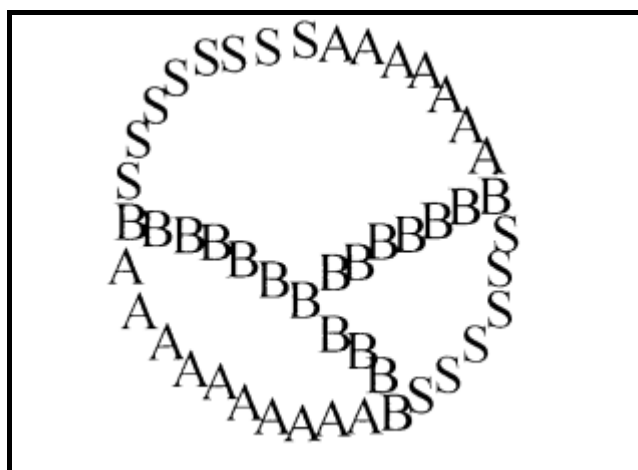
Při 50-95% PP a PE pro vysokorázovou pevnost a nízkokřehkou teplotu. Smíchaný PP 5-70 % LLDPE, které mají dobrou mechanickou vlastnost o nízké teplotě. Při PP 20-40% LLDPE, dodávají materiály o vysoké odolnost proti nárazu. To je hodnota, která je velká varianta LLDPEs s různými strukturami, chemickými složkami a molekulovým váhou. Nějaký z polymeru mají dost termodynamický součinnost s PP, který kompatibilizer nutný.

Přítomnost kompatibilita polymeru PE/PP směs nemodifikuje krystalicitu v směsi PE/PP, kompatibilizer není lokalizovaný na rozhraních jako vlastnosti dvěma polymerů jsou stejné kompatibilizery a nekompatibilizery směsi.

2.3.5 PC/ABS směs

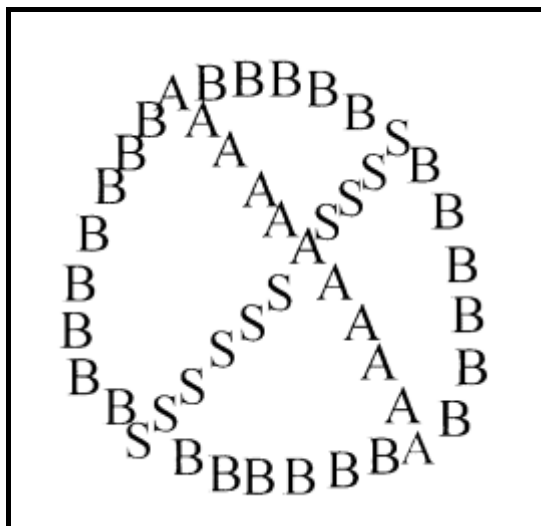
ABC použití jako termoplasty, které mají dobré fyzikální vlastnosti. Mechanické vlastnosti ABS je nižší než jiného plastu. Proto ABS může míchat s vysoce užitným konstrukčním polymerem - polykarbonátem PC.

Směsi PC/ABS jsou maximální rázové houževnatosti Izod, který je 58 J/m pro (PC/ABS1), a 66 J/m pro (PC/ABS2). PC/SAN systém je mísitelný ale PE/ PB je nemísitelný. Předtím, ABS smíchá s PC, které bude mísitelný. ABS s nižším obsahem pryže bude mít matice se SAN fáze na venku (Model A). ABS s vyšším obsahem pryže, které bude Model B.



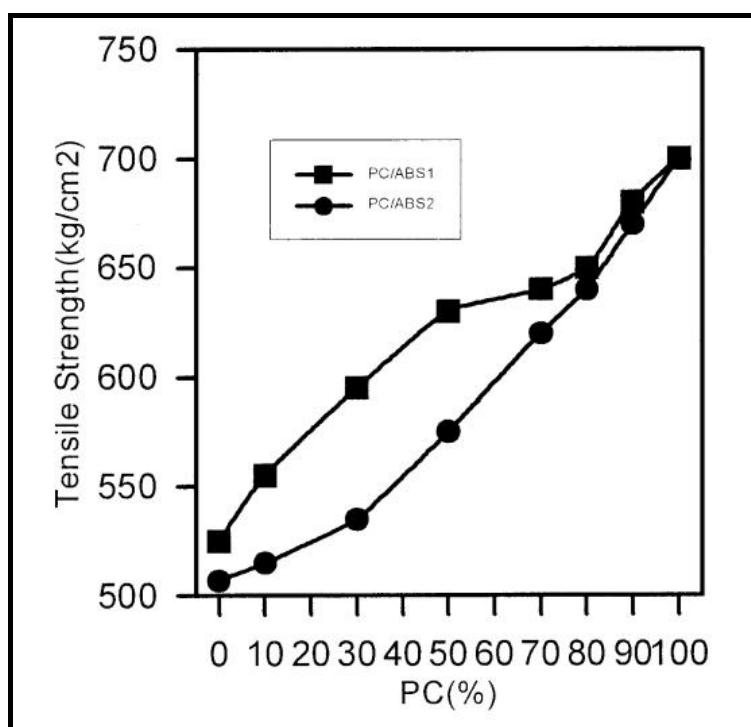
Obr. 6: Model A

Kompatibilita směsi PC/ABS bude se rozhodnout z množství butadienu B obsahující v ABS. Složený butadien je vysoký, směsi PC/ABS má nižší pevnost v tahu. bezvroubová rázová houževnatost Izod je vyšší než ABS s nižším obsahující B v směsích.



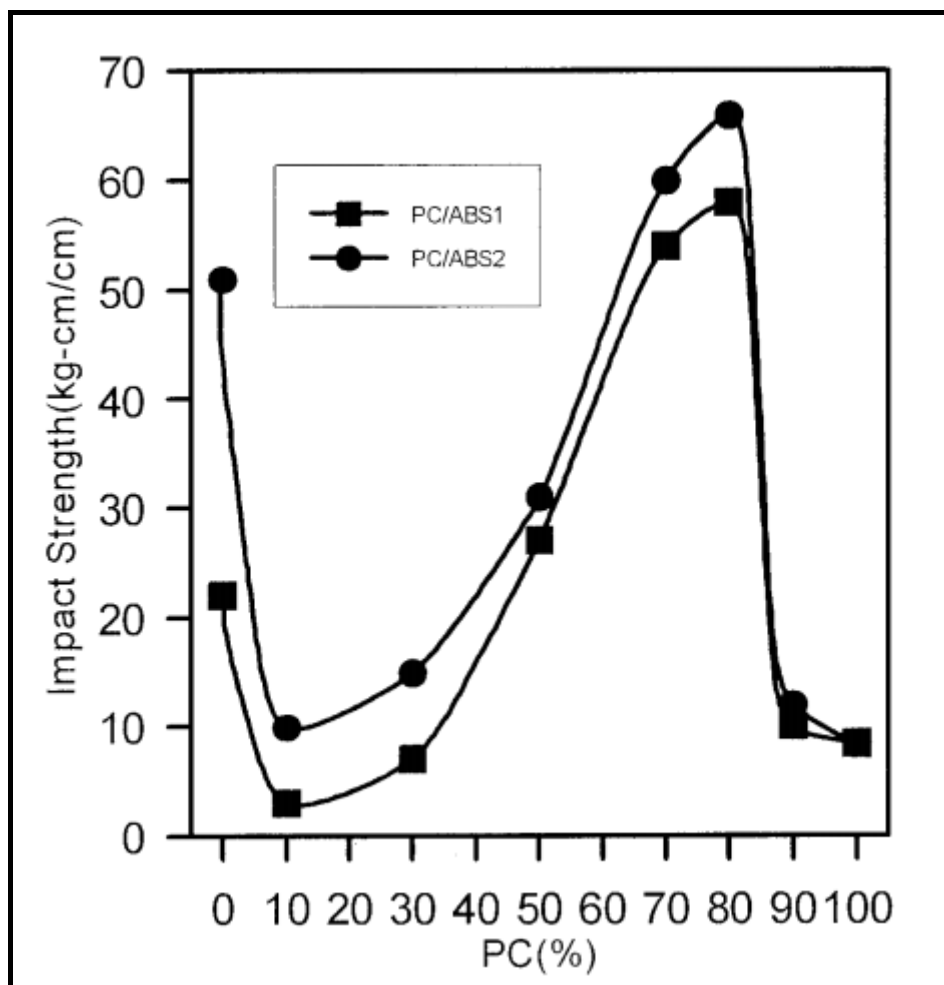
Obr. 7: Model B

Obrázek 8. ukazuje závislost pevnosti v tahu na množství PC v směsi PC/ABS. Pevnost v tahu se snižuje s množstvím ABS systému.



Obr. 8: Závislost pevnosti v tahu na obsahu PC ve směsi PC/ABS.

Z důvodu, kompatibility PC a ABS aby se rozhodl množství butadienu v obsahu ABS. Kdy množností butadien v obsahu ABS smíchání s PC je vysoké, tak aby měl nižší pevnost v tahu. Ale ve vrubové houževnatosti bude vyšší než nižší butadien v obsahu ABS smíchání s PC. To je naopak.



Obr. 9: Závislost vrubové rázové houževnatosti na složení PC/ABS

2.3.6 ABS/PVA směs

ABS je tvrdý termoplast, který je dobrý rázový houževnatost a lesklý povrch. Ale to je odolný proti způsobenému prostředí degradace. Polyvinylalkohol PVA je a syntetický polyhydroxid polymer, který má velmi dobrý absorpce vody a biokompatibilita. PVA je jeden z několika vhodného kompletně biodegradačního syntetického polymeru v současné době. ABS smíchá PVA s protestem proti růstu degradace ABS.

Tab. 4: Kompozice ABS a PVA směs

Označení vzorku	Složení v hmotnostních procentech	
	ABS	PVA
A	100,00	0,00
B	95,00	5,00
C	90,00	10,00
D	85,00	15,00
E	80,00	20,00

Tab. 5: Vliv přídavku PVA na mechanické vlastnosti ABS

Označení vzorku	[1] (MPa)	[2] (MPa)	[3] (mg)	[4] (%)	[5] (MPa)
A	58,80	48,76	567	20,53	344,5
B	61,44	48,65	551	25,11	301,1
C	52,85	44,05	657	15,81	334,2
D	57,52	54,15	553	11,80	399,3
E	56,91	56,91	499	9,788	388,6

- [1] Pevnost na mezi kluzu
- [2] Pevnost při přetržení
- [3] Odolnost vůči oděru o 1000 cyklus
- [4] Procento prodlouženého při přetření
- [5] Elastický modul

Na (Tab. 5) je jiného mezi čistým materiálem ABS má pevnost na mezi kluzu 58,80 MPa a pevnost při přetržení 48,76 MPa a sloučeným 56,91 MPa. Dále, procento prodlouženého při přetřen 20,53 % čistého ABS změní do 9,788 %, elastický modul zvýší od 344,5 do 388,6 MPa a odolnost vůči oděru čistého ABS 567 mg změní do 499 mg. Mohou být kvůli zvýšenému součinnosti mezi ABS a PVA s růstem obsahu PVA, který zmenšuje klouzání molekul během protahování a oděru z důvodu přítomnosti vodíkových můstků skrze hydroxylové skupiny.

3 VLASTNOSTI RECYKLOVANÝCH SMĚSÍ TERMOPLASTŮ

Vlastnosti směsí termoplastů jsou ovlivňované hlavně jejich molekulovou strukturou. Mezimolekulární síly vytvářejí polární vazby mezi molekulami, takže při nízkých teplotách je materiál křehký a snadno praská. V důsledku dlouhodobého působení tepla, světla, vzdušeného kyslíku a jiných činitelů dochází ještě ke stárnutí polymerů. Je to celý soubor změn fyzikálních vlastností těchto látek, např. vzrůstá tvrdost a křehkost, klesá pevnost, polymer měkne, stává se lepkavým atd. Příčinou změn těch fyzikálně mechanických vlastností jsou chemické pochody, konkrétněji je to tvorba radikálů a degradace řetězců makromolekul ve strukturách materiálů.

Aplikační možnosti recyklátů jsou zásadním způsobem omezeny jejich mechanickými a dalšími užitnými vlastnostmi. Pro většinu aplikací je zvláště ceněnou vlastností recyklátů jejich houževnatost. Recyklát o vyšší houževnatosti umožňuje subtilnější konstrukci výrobku a tím i dosažení vyšší prodejní ceny zpracovaného materiálu. Houževnatý recyklát směsi odpadních plastů však není možné vyrobit doposud zavedenou technologií.

Vysoká houževnatost směsí nemísitelných polymerů je podmíněna vysokou mezifázovou adhezí a co nejmenšími částicemi dispergované fáze. Separální tendence polymerních složek směsi je možné potlačit kompatibilizací, tedy vytvořením vazeb (fyzikálních nebo chemických) na mezifázovém rozhraní. Výsledkem kompatibilizace je stabilizace vzniklé struktury materiálu. Tyto vazby se vytváří obvykle přidáním další složky, tzv. kompatibilizátoru.

Aplikační možnosti směsných plastových recyklátů vyplývají z porovnání poměru jejich vlastností a objemové ceny s konkurenčními materiály, např. měkkým dřevem, nebo betonem. Pro celou řadu aplikací pak tento poměr vychází příznivě pro plastové recykláty. Hlavní výhody výrobků z recyklátů jsou:

- isotropní mechanické vlastnosti materiálu (pevnost a tuhost materiálu je nezávislá na směru namáhání); při extrémním namáhání tedy nedochází ke štípání nebo odlupování materiálu;
- zanedbatelná absorpce vody; výrobky nevykazují změny rozměrů ani při dlouhodobé expozici ve vodě;
- vysoká chemická odolnost, zvláště proti působení vodných roztoků kyselin a zásad;

- odolnost vůči působení mikroorganismů včetně půdních bakterií;
- nízká povrchová energie; na výrobcích neulpívají znečišťující látky a jejich povrch se snadno čistí (výhodné při odstraňování graffiti).

Mezi vlastnosti, které naopak nejvíce omezují praktické využití těchto recyklátů, je nutné především uvést:

- poměrně nízký modul pružnosti (v porovnání se dřevem výrazně nižší tuhost v ohybu);
- poměrně vysoká hustota (v porovnání se smrkovým dřevem až dvojnásobná); projevuje se ve vyšší objemové ceně výrobků;
- nízký frikční koeficient (výrobky jsou v porovnání se dřevem kluzké, zvláště na mokra, což komplikuje aplikaci recyklátů na pochůzná plochy);
- nestlačitelnost materiálu znemožňuje spojování výrobků prvky zavedenými pro dřevo

3.1 Vlastnosti recyklovaných směsí termoplastů PC/ABS

Během konstrukce recyklovaného polymeru, recyklace odpadu z elektricky a elektronického vybavení. Směsi dvou hlavních spalovaných recyklátů jsou ABS se skládající termoplastů SAN spojí s polybutadienem pryži a polykarbonát PC. Mechanická charakteristika ABS/PC systému byla vedena k určení optimálního složení kompozice. Stupně degradace směs recyklován FTIRem a málo degradace založil v ABS kvůli polybutadienu pryži, které je citlivý na termo-oxidační proces. Ale žádná významná degradace založil v PC.

PC vynikají odolnost vůči kyselinám a aromatické rozpouštědla ve vysokých teplotě. Ale PC omezení v použití kvůli omezenému použití z důvodu slabé odolnosti vůči polárním organickým rozpouštědlům, slabá zpracovatelnost a nízká tuhost, které mohou být kompenzovaný s vlastnostmi ABS jako je nízká cena, dobra zpracovatelnost a vrubová houževnatost.

3.2 Vlastnosti recyklovaných směsí PE/PP

Z ekonomických důvodů je tedy někdy nezbytné uvažovat jako vstupní surovinu pro recyklaci polyolefinů jejich dále netříděnou směs. To se týká zejména směsí polyolefinů z komunálního sběru, které je možné poměrně snadno oddělit (na základě jejich hustoty nižší než hustota vody) od všech dalších složek směsného plastového komunálního odpadu, avšak vzájemná separace jednotlivých druhů polyolefinů by již byla technicky komplikovaná a ekonomicky neúnosná.

Největší překážkou pro dosažení aplikačně využitelných vlastností směsného polyolefinického materiálu (příp. recyklátu) je termodynamicky podmíněná nemísitelnost PE a PP a jejich vzájemná velmi nízká kompatibilita. Všechny materiálové vlastnosti závislé na přenosu napětí (pevnost v tahu, tažnost, houževnatost) zůstávají v případě takových směsí hluboko pod úrovní odpovídající pravidlu aktivity. Takové materiály jsou prakticky nevyužitelné. Uvedené negativní vlastnosti směsí PE/PP se však týkají směsí obsahujících více než přibližně 5% příměsi druhého polymeru. Příměs méně než asi 5% druhé složky se na užitných vlastnostech směsí PE/PP téměř neprojeví a vlastnosti takových směsí jsou blízké vlastnostem matrice.

Užitné vlastnosti recyklátů směsí PE/PP je možné zásadním způsobem zlepšit užitím kompatibility, z nichž jako nejvhodnější (i z ekonomického hlediska) se osvědčily kopolymery etylenu a propylenu. Kromě těchto aditivních kompatibility byly též úspěšně testovány i reaktivní systémy založené na iniciovaných radikálových reakcích polyolefinických složek směsí.

3.3 Vlastnosti recyklovaných směsí termoplastů PE/PS

Směs polymeru nabízí příležitosti pro nový rozvíjený materiál zvláštním vlastnosti kombinaci. PE/PS směsí byl značně jejich recyklace. Tento plán zkoumaly účinek možných znečišťujících látek na vlastnosti HDPE/PS směsí. Muže uvážit pro recyklaci odpadní polymerů z automobilní aplikace. Kompatibilita využití pro PE/PS směsí byl neroubovaný styren-etylen buten-styren kopolymeru (SEBS). Reologické vlastnosti, morfologické a mechanické vlastnosti byly analyzován. Pro PE/PS směsí, nižší soudržnost způsobeným přítomností indukovaným etylenem glykolem, snížením viskozitou a absorbovaným energií.

4 POUŽITÍ RECYKLOVANÝCH SMĚSÍ TERMOPLASTŮ

Recyklát směsi odpadních plastů je obvykle zpracováván na výrobky tvarově kopírující obdobný sortiment ze dřeva: latě, prkna, fošny, obkladové desky s drážkou a perem, hranoly i kulatinu. Tyto jsou pak využívány tam, kde je navlhavost a nízká biologická odolnost přírodního dřeva na závadu. Kromě tohoto „plastového řeziva“ jsou dále ze směsných recyklátů vyráběny přepravní palety na zboží, prvky odvodňovacích systémů volných ploch, stavebnicové prvky komponovacích zařízení a další. Všechny uvedené výrobky jsou vyráběny technologií tzv. intruze, tj. vytlačováním taveniny do formy.

Zásadně rozlišujeme mezi směsnými plasty ze separovaného komunálního odpadu. Většina směsí termoplastů odpadu je v současnosti spalována nebo dokonce jen sládkována. Směsný termoplastický odpad je na trhu poměrně značný zájem, chybí ovšem dostatečná nabídka. Pro zpracování směsného plastového odpadu bylo vyvinuto zařízení, na kterém je možno zpracovávat odpad veškerých typů termoplastů o přibližně stejném tavném indexu. Umožňuje zpracovávat i termoplastický odpad s obsahem až 30 % přísad (vláknitého výztužného materiálu, minerálních plniv apod.), např. na velkoplošné přepravky. Podobně se vyrábějí palety a kontejnery z granulátu odpadních termoplast. Zpracovává se dvoufázově, napřed přímým lisováním při 250°C na fólie a desky, ze kterých se pak tvarují příslušné výrobky.

5 ZÁVĚR

Využívání recyklovaných materiálů lze chápat jako pozitivní příspěvek k naplnění myšlenky trvale udržitelného rozvoje. Recyklování obecných plastů výrazně snižuje objem skladovaných odpadů. Konkrétně u termoplastů se prováděly mechanické recyklace, recyklace výchozího produktu a rekuperace energie a jiné metody. Navíc znovupoužití recyklovaných materiálů je spojena s výrazně nižší produkcí škodlivin a spotřebou energie v porovnání s výrobou z primárních surovin.

Termoplasty čistých polymerů byly používány už dávno až do současné doby. Ale v této oblasti je to nový trend aplikace termoplastů směsí polymerů, např. PC/ABS, PP/POM, ABS/PVA a další. Směsi polymerů vykazují lepší vlastnosti než vlastnosti jednotlivých polymerů v čisté formě.

Oproti čistým směsím, recyklované směsi polymerů mají několik výhod, které jsou isotropní mechanické vlastnosti, zanedbatelná absorpce vody, vysoká chemická odolnost, odolnost vůči působení mikroorganismů, nízká povrchová energie. Ale na druhé straně je nutno zlepšit ty vlastnosti, které omezují praktické využití těchto recyklátů. Nevýhodné vlastnosti jsou poměrně nízký modul pružnosti, vysoká hustota, nízký frikční koeficient, nestlačitelnost materiálu.

Lze tedy doufat, že recyklované materiály budou nacházet čím dál, tím širší uplatnění na trhu a že, postupně překonáme psychologické zábrany k používání „odpad“.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MICHAELI, W., BITTER, M., UNKELBACH, H., STAHL, I. BLECHSCH, S., KLEINE-KLEFFMANN, U. Recycling and Recovery of Plastics, ed. BRANDRUP, J., BITTNER, M., MICHAELI, W., MENGES, G., New York: Hanser Publishers, 1996
- [2] HOLMES, J. R., Refuse recycling and Recovery, John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [3] UTRACKI, L. A., Polymer Alloys and Blends, Hanser, New York, 1989
- [4] VAN Ness, K. E., NOSKER, T. J. Commingled Plastics, In: Plastics recycling, ed. EHRIG, R. J. Haner, Munich 1992.
- [5] ŠKOPÁN, M.: Recycling 2000 – Možnosti a perspektivy recyklace stavebních odpadů jako zdroje plnohodnotných surovin, VUT v Brně ve spolupráci s Asociací pro rozvoj recyklace stavebních materiál v ČR, 2000
- [6] KRULIŠ, Z., Vývoj nových materiálů z recyklovaných plastů, Informační zpráva EKO VIS MŽP 2 (2003)
- [7] RAMARAJ, B., GANGA, R., Polymer 1994, 35, 2167
- [8] BRYDSON, J. A. Introduction to Plastics Materials, Butterworth Heiemann: Oxford, 1994
- [9] KOHAN, M. I., Nylon Plastics, Wiley, New York, 1973
- [10] PAUL, D. R., BUCKNALL, C. A., Polymer Blends: Formulation, Wiley, New York, 2000
- [11] MANSON, J. A., SPERLING, L. H. Polymer Blends and Composites, Plenum: New York, 1977.
- [12] Olabis, O., ROBENSON, C. M., SHAW, M. J. Polymer Miscibility , Academic Pree: New York, 1978.
- [13] VEČERKA, I., použití druhotných surovin průmyslových odpadů a recyklovaných materiálů do tělesa pozemních komunikací, zpráva o řešení projektu výzkumu a vývoje, S 304/120/730 Ministerstva dopravy s spojů ČR, 2000.
- [14] BÍLEK, V., KUDRNA, J., PONČ, V., CRÁPAVÁ, Z. Recykláty pro výstavbu pozemních komunikací, Brno, 2000
- [15] HOLMES, J., R., Refuse Recycling and Recovery, John Wiley and Sons, New York, 1981.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**Ztratky plastů**

ABS	terpolymer akrylonitri-butadien-styren
AES	kopolymer styren-akrylonitril modifikovaný olefinem
APA	alkalický polyamid
APET	amorfní polyethylentereftalát
APP	ataktický polypropylen
ASA	terpolymer akrylonitril-styren-alkylakrylát
CA	acetát celulózy
CAB	acetobutyrát celulózy
CF	krezolformaldehydová pryskyřice
CFE	polychlortrifluorethylen
CFM	polychlortrifluorethylen
CM	chlorovaný polyethylen
CMC	karboxymethylcelulózy
CN	nitrát celulózy
CP	proplonát celulózy
CPE	chlorovaný polyethylen
CPET	krystalický polyethylentereftalát
CPVC	chlorovaný polyvinylchlorid
EMA	kopolymer ethylen-methakrylát
EMPP	polypropylen modifikovaný elastomerem
EVA	kopolymer ethylen-vinylacetát
EVAC	kopolymer ethylen-vinylacetát
Eval	kopolymer ethylen-vinylalkohol
EVOH	kopolymer ethylen-vinylalkohol
HDPE	lineární polyethylen (vysokohustotní, nízkotlaký)
HIPS	houževnatý (rázuvzdorný) polystyren
IM	polyisobutylen
IPP	isotaktický polypropylen
LCP	kapalně krystalické polymer
LDPE	rozvětvený polyethylen (nízkohustotní, vysokotlaký)

LLDPE	lineární nízkohustotní polyethylen
I-PE	lineární polyethylen (vysokohustotní, nízkotlaký)
MABS	terpolymer methylmethakrylát-butadien-styren
NC	nitrocelulóza
PA	polyamid
PAA	kyselina polyakrylová
PAD	polyamid
PAE	polyarylether
PAI	polyamidoimid
PAMXD	aromatický polyamid (polyarylamid,polymetaxylyenadipamid)
PAN	polyakrylonitril
PAR	polyarylát(polybisfenoltereftalát,aromatický polyester)
PASU	polyarylsulfon
PA6-3T	amoriní polyamid (polytrimethylhexamethylentereftalamid)
PB	polybutylen(polybuten,poly-1-buten,polybuten-1)
PBAN	kopolymer butadien-akrylonitril
PBI	polybenzimidazol
PBMA	polybutylmethakrylát
PBS	kopolymer butadien-styren
PBT	polybutylentereftalát(polybutylenglykoltereftalát)
PBTP	polybutylentereftalát(polybutylenglykoltereftalát)
PC	polykarbonát
PCT	polycyklohexylentereftalát
PCTFE	polychlorotrifluorethylen
PCTG	polycyklohexylentereftalát
PDAF	polydiallylftalát
PE	polyethylen
PE-C	chlorovaný polyethylen
PE-HD	lineární polyethylen (vysokohustotní, nízkotlaký)
PE-LD	rozvětvený polyethylen (nízkohustotní, vysokotlaký)
PE-LLD	lineární nízkohustotní polyethylen
PEC	polyesterkarbonát(aromatický polyester)
PECTFE	kopolymer ethylen-chlorotrifluorethylen
PEEK	polyetheretherketon(polyaryletheretherketon)

PEI	polyetherimid
PEK	polyetherketon(polyaryletherrketon)
PEO	polyethylenoxid
PEOX	polyethylenoxid
PEP	kopolymer ethylen-propylen
PES	lineární polyester (nasycený)
PES	polyethersulfon
PESU	polyethersulfon
PET	polyethylentereftalát (polyethylenglykoltereftalát)
PETFE	kopolymer ethylen-tetrafluorethylen
PETG	polyethylenglykoltereftalát(kopolyester)
PETP	polyethylentereftalát (polyethylenglykoltereftalát)
PF	fenolformaldehydová pryskyřice
PFEP	kopolymer tetrafluorethylen-perfluorpropylen
PFO	polyfenylenoxid(polyfenylenether)
PI	polyimid
PIB	polyisobutylen
PIBI	kopolymer isobutylen-isopren
PISO	polyimidsulfon
PMCA	polymethylchlorakrylát
PMI	polymethakrylimid
PMMA	polymethylmethakrylát
PMP	polymethylpenten(poly-4-methyl-1-penten)
PMS	polymethylstyren(poly-a-methylstyren)
PO	polyolefin
POM	polyoxymethylen (polyformaldehyd,polyacetál)
PP	polypropylen
PPA	polyftalamid
PPA	polypropylenadipát
PP-C	chlorovaný polypropylen
PPE	polyfenylenether(polyfenylenoxid)
PPH	polyfenylen
PPMS	polyparamethylstyren(poly-p-methylstyren)
PPO	polyfenylenoxid(polyfenylenether,poly-2,6dimethyl-1,4fenylenoxid)

PPOX	polypropylenoxid
PPS	polyfenylensulfid
PPSSU	polyfenylensulfidsulfon
PPSU	polyfenylensulfon(blokový kopomer fenylensulfonu s ethersulfonem), polyarylensulfon
PS	polystyren
PSU	polysulfon
PTFE	polytetrafluorethylen
PTP	polytereftalát
PUR	polyurethan
PVA	polyvinylalkohol
PVAC	polyvinylacetát
PVAL	polyvinylalkohol
PVB	polyvinylbutyral
PVC	polyvinylchlorid
PVCA	kopolymer vinylchlorid-vinylacetát (polyvinylchloridacetát)
PVC-C	chlorovaný polyvinylchlorid
PVC-E	emulzní polyvinylchlorid
PVC-M	blokovaný polyvinylchlorid
PVC-P	měkčený polyvinylchlorid (měkčné PVC)
PVC-S	suspenzní polyvinylchlorid
PVC-U	tvrdý polyvinylchlorid (tvrdé PVC,neměkčené PVC)
PVDC	polyvinylidenfluorid
PVDF	polyvinylidenfluorid
PVE	polyvinylether
PVF	polyvinylfluorid
PVFM	polyvinylformal
PVK	polyvinylkarbazol
PVOH	polyvinylalkohol
PVP	polyvinylpyrrolidon
R-EMPP	polypropylen modifikovaný elastomerem v reaktoru
RF	resorcinformaldehydová pryskyřice
r-PE	rozvětvený polyethylen (nízkohustotní, vysokotlaký)
SAN	kopolymer styren-akrylonitril

SB	kopolymer styren-butadien (houževnatý,rázuvzdorný polystyren)
SI	silikon
SMA	kopolymer styren-maleinanhydrid
SP	nasyčený polyester (lineární)
TPE	termoplastický elastomer
TPE-A	polyamidový termoplastický elastomer
TPE-E	polyesterový termoplastický elastomer
TPE-O	polyolefinický termoplastický elastomer
TPE-S	polystyrenový termoplastický elastomer
TPE-U	polyurethanový termoplastický elastomer
TPO	polyolefinický termoplastický elastomer
TPU	polyurethanový termoplastický elastomer
UF	močovinoformaldehydová pryskyřice
UHMWPE	polyethylens ultravysokou molární hmotnosti
UP	nenasyčený polyester, nenasyčená polyesterová pryskyřice
VLDPE	polyetylen o velmi nízké hustotě
VPE	zesíťovaný polyetylen

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Proces mechanické recyklace plastů	10
Obr. 2: Rotační pec se zařízením na čištění	13
Obr. 3: Vliv složení a kompatibilizéru EVOH5 na rázovou houževnatost Izod PP/POM.....	16
Obr. 4: Účinek kompozice a kompatibilizéru EVOH5 na pevnost v tahu PP/POM	17
Obr. 5: Variace prodloužení při přetření PE/PS směsi (o- nekompatibilizeru, ●- při 5 hm. % kompatibilizeru).....	19
Obr. 6: Model A.....	21
Obr. 7: Model B.....	22
Obr. 8: Závislost pevnosti v tahu na obsahu PC ve směsi PC/ABS.	22
Obr. 9: Závislost vrubové rázové houževnatosti na složení PC/ABS.....	23

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Tahové a rázové vlastnosti PP/POM/EVOH směsi.....	15
Tab. 2: Koncentrace kopolymeru PE/PVC směs	17
Tab. 3: Koncentrace kopolymeru PE/PVC	18
Tab. 4: Kompozice ABS a PVA směs	24
Tab. 5: Vliv přídatku PVA na mechanické vlastnosti ABS.....	24

EVIDENČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Místo uložení práce: Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
Autor práce: Pham Thi Thu Thuy
Název práce: <i>Česky:</i> Možnosti recyklace směsí termoplastických polymerů <i>Anglicky:</i> Recycling possibilities of thermoplastic polymer mixtures
Vedoucí práce: Ing. Lubomír Beníček
Vysoká škola (název adresa): Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Mostní 5139, 760 01 Zlín Fakulta technologická, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín Ústav inženýrství polymerů
Rok obhájení práce: 2008
Počet stran: 40
Předmětová hesla: <i>Česky:</i> termoplasty, recyklace plastické, směsi polymerů <i>Anglicky:</i> thermoplastics, recycling plastics, polymer blends
Souhrn: <i>Česky:</i> Tato bakalářská práce pojednává o možnostech recyklace směsí termoplastických polymerů současnými technologiemi, charakterizuje jednotlivé směsi polymerů, které se v současnosti používají. Práce rovněž zmiňuje problematiku recyklace některých polymerů. Závěrem jsou popsány vlastnosti takto recyklovaných polymerních směsí. <i>Anglicky:</i> This bachelor thesis deals about possibilities of recylation of thermoplastics polymer blends using presents techniques. It also characterize presently used polymer blends and discuss the problems of recycling certain polymers. At the end the thesis describes properties of such recycled polymer blends.