

Možnosti recyklace výrobků z polypropylénů

Jaromír Gogela

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: **Jaromír GOGELA**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Možnosti recyklace výrobků z polypropylénu**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši na témata:

- **známé metody používané při recyklaci polypropylenu**
- **výrobky z polypropylenu a využití recyklovaného polypropylénu**

Zhodnoťte používané metody recyklace a využitelnost recyklovaného materiálu

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. **KARGER-KOCSIS, J., Polypropylene – An A-Z Reference. Springer -- Verlag, ISBN 978-0-412-80200-3, 1999. 987 s. Dostupné z WWW:
<http://www.knovel.com/knovel2/Toc.jsp?BookID=1012&VerticalID=0> XX**
2. **BRANDRUP, J. et al., Recycling and Recovery of Plastics. Hanser/Gardner, ISBN 3-446-18258-6, Munich, 1996, 893s.**
3. **Dále dle doporučení vedoucího práce.**

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Kateřina Chaloupková, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

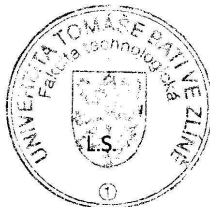
Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2008**

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá možnostmi recyklace polypropylenu (PP). V první části práce je popsána výroba, struktura, vlastnosti a použití PP. Následuje stěžejní část práce, která se zabývá popsáním stavu recyklace PP, metodami používaných při recyklaci a ukázkami z praxe. V závěru jsou ukázány problémy, které mohou vyvstat s recyklací PP a jsou zhodnoceny jednotlivé metody. Jedná se o metody: mechanická recyklace, recyklace tepelná, recyklace na výchozí produkt. Jsou použity i příklady z praxe

Klíčová slova: recyklace, polypropylen, mechanická recyklace, tepelná recyklace, recyklace na výchozí produkt

ABSTRACT

This work deals with the possibilities of recycling polypropylene (PP). In the first part is described the production structure, characteristics and uses of PP. This is a crucial part of the work, which deals with current recycling characteristics of PP, the methods used in recycling and examples of the practice. At the end of this thesis are problems that can arise with PP recycling, each method is evaluated. The methods are: mechanical recycling, heat recycling, and recycling the initial product. These are used examples of the practice.

Keywords: Recycling, Polypropylen, Mechanical recycling, Heat recycling, Recycling the initial product

Chtěl bych poděkovat své rodině, že se mnou vydržela celou dobu bakalářského studia. Zvláštní poděkování za pomoc s překlady s anglického jazyka patří panu Martinu Žíškovi, paní Jitce Mokřejšové a mé tetě paní Misha Gogela. Děkuji i svému vedoucímu bakalářské práce paní Kateřině Vaculíkové za korektury bakalářské práce.

Vzhledem k použití firemních interních materiálů může být tato bakalářská práce publikována pouze s odkazem na firmu Röchling Engineering Plastics, s.r.o.

Prohlašuji, že jsem na této bakalářské práci pracoval sám a s použité literatury jsem citoval.

Ve Zlíně dne 1. 8. 2008

Jaromír Gogela

OBSAH

ÚVOD	7
1 POLYPROPYLEN (PP)	8
1.1 STRUKTURA A VLASTNOSTI PP	8
1.1.1 Stereometrie PP	8
1.1.2 Struktura a vlastnosti PP	10
1.2 VÝROBA PP.....	11
1.2.1 Výroba PP v České Republice.....	12
1.3 VÝROBKY Z POLYPROPYLENU	14
2 STAV RECYKLACE	16
3 METODY RECYKLACE POLYPROPYLENU	18
3.1 MECHANICKÁ RECYKLACE	20
3.2 RECYKLACE NA VÝCHOZÍ PRODUKT	21
3.3 TEPelná RECYKLACE.....	22
3.4 PLÁN RECYKLACE.....	22
4 POSTUPY RECYKLACE Z PRAXE	24
4.1 RECYKLACE PP NA ZÁKLADĚ SYSTÉMU NÁRAZU.....	24
4.2 RECYKLACE XEROGRAFICKÝCH TONERŮ – PP SMĚSI S FUNKČNÍM POLYOLEFINEM ELASTOMEREM (FPOE)	25
4.3 POLYPROPYLENOVÉ SMĚS FIRMY HOECHST.....	28
4.4 RECYKLACE PP PODLE INTERNÍCH MATERIÁLŮ FIRMY RÖCHLING ENGINEERING PLASTICS, S.R.O.	30
4.4.1 Zpracování vlastního PP odpadu.....	30
4.4.2 Zpracování cizího PP odpadu.....	31
4.4.3 Vlastní proces recyklace.....	31
5 PROBLÉMY PŘI RECYKLACI PP ODPADU	37
5.1.1 Přimíchání jiného plastového odpadu	37
5.1.2 Degradace.....	37
5.1.3 Stabilizátory a plniva.....	41
6 OBCHOD A APLIKACE RECYKLOVANÉHO PP	42
ZÁVĚR	43
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	44
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	45
SEZNAM OBRÁZKŮ	46
SEZNAM TABULEK	47

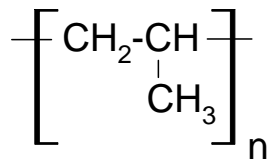
ÚVOD

V dnešní době se používá stále více a mnoho různých materiálů z plastů. Polypropylén (PP) patří mezi skupinu klasických plastů a zároveň do skupiny konstrukčních plastů. Polypropylen získává stále větší převahu nad ostatními vyráběnými plasty. Tuto převahu získává PP tím, že má velmi dobrou pevnost. Tato vlastnost nám komplikuje následnou recyklaci PP po uplynutí životnosti výrobku z PP. V oblasti recyklace PP se začíná projevovat redukce použitých plastových materiálů, při výrobě různých výrobků. To vede k tomu, že se při výrobě plastového výrobku počítá i s tím jak bude tento výrobek později recyklován. Takto se již vyrábí interiéry některých automobilů.

Tato bakalářská práce se zabývá možnostmi recyklace polypropylenu. Jsou zde popsány určité postupy, které se u recyklace tohoto materiálu používají. Uvedeny budou metody recyklace PP: mechanická recyklace, tepelná recyklace, recyklace na výchozí produkt. Vedle těchto metod jsou uvedeny i příklady, které jsou v současné době používány pro recyklaci PP. Jsou uvedeny i hodnoty, kolik se přibližně polypropylenového plastového odpadu vytvoří.

V závěru této bakalářské práce je uvedeno zhodnocení používaných metod pro recyklaci PP. Z tohoto hodnocení jsem se pokusil vyvodit i určité závěry.

1 POLYPROPYLEN (PP)



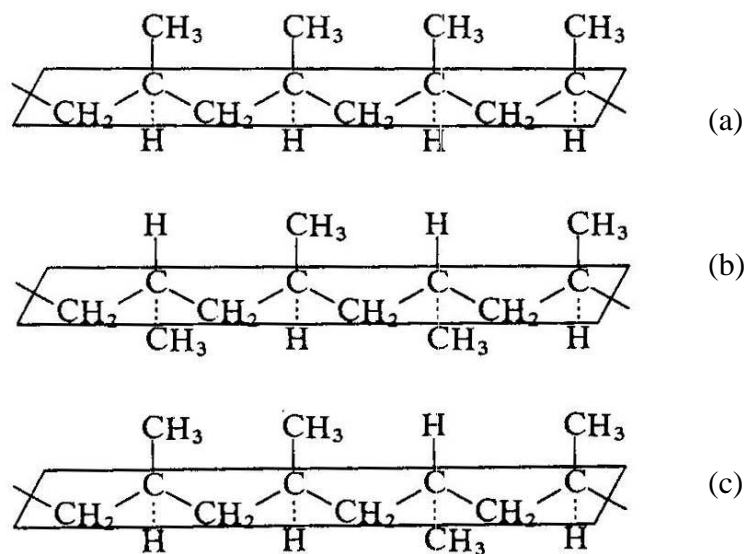
Obr. 1 Schematická jednotka polypropylenu [1]

Polypropylen (Obr. 1) je druhý nejvýznamnější polymer v kapitole polyolefinů. Monomermem je propylén $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$. Čistý propylén se získává při tepelném zpracování ropy, a je nutností ho čistit. K čištění používáme destilaci nebo absorpční postupy na molekulových sítích (látka, která má póry velikosti molekuly, kterou chceme odstranit). [1,2,3]

1.1 Struktura a vlastnosti PP

1.1.1 Stereometrie PP

Jestliže chceme znázornit polypropylen, můžeme použít tzv. planární formu. Touto metodou znázorníme stereometrickou strukturu PP ve vyjádření – planární forma *trans* (atomy řetězce leží v rovině proložené základním řetězcem). V obr. 2 a) jsou znázorněny všechny metyl skupiny (CH_3) na stejné straně této roviny. V tomto případě hovoříme o *izotaktickém polypropylenu*. Jestliže budou metylové skupiny znázorněny střídavě nad rovinou a pod rovinou, jak je uvedeno v obr. 2 b), pak budeme hovořit o *syndiotaktickém polypropylenu*. V obr. 2 c) je vyjádřen PP, který má nahodile pod rovinou a nad rovinou umístěné metylové skupiny. Tuto strukturu má PP, který označujeme jako *ataktivký*.



Obr. 2: Stereometrická struktura PP: a) izotaktický, b) syndiotaktický, c) ataktický [2]

Tato stereoregularita se často určuje metodou nerozpustnosti izotaktického PP ve vroucím heptanu. Ataktický PP a stereoblokový PP (jeho součástí jsou ataktické a izotaktické segmenty řetězce) jsou polymery, které ve vroucím heptanu rozpustné jsou. Podíl izotaktického PP, který je nerozpustný ve vroucím heptanu označujeme jako index izotakticity. Index se udává v wt. % (hmotnostní procenta). Nesmíme zapomenout, že musíme vzít v úvahu i nízkomolekulární izotaktický PP, který je ve vroucím heptanu rozpustný. [2]

Syndiotaktický PP má horší vlastnosti než izotaktický a také je složitější tento PP syntetizovat. Proto se tento polymer v technickém měřítku příliš neprosadil. V současné době se však řada předních firem jako Hoechst, Exxon Chemical, Montell Polyolefins nebo Mitsumi Chemical pokouší komercializovat tento syndiotaktický PP. Zatím však pouze na výzkumné a vývojové bázi. [2]

Stereospecifický PP se vyrábí mechanismem koordinační polymerace. [2]

Ataktický podíl PP snižuje teplotu tání, zhoršuje mechanické vlastnosti PP, odolnost proti rozpouštědlům. Na druhou stranu se zlepšuje rázová houževnatost. Tento ataktický PP můžeme odstranit vypráním v alifatických uhlovodících např. hexanem. [1, 2, 3]

Neustále se zlepšující katalytické systémy poskytují vyšší výtěžky izotaktického PP. Výtěžek izotaktické PP je vždy vyšší než 90 %, ale pro zvláknování a další aplikace potřebujeme tzv. index izotakticity vyšší než 95%. [1, 2, 3]

Srovnání vlastností jednotlivých typů PP srovnává tab. 1:

Tab. 1: Vlastnosti jednotlivých stereometrických struktur PP [2]

Vlastnost	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota, g/cm ³	0,92–0,94	0,8–0,91	0,85–0,90
Bod tání, °C	165	135	–
Rozpusťnost v uhlovodíku při 20 °C	nerozpouští se	střední	vysoká
Pevnost	vysoká	střední	velmi nízká

1.1.2 Struktura a vlastnosti PP

PP má nepolární strukturu. Jde o krystalický polymer se stupněm krystaliniky 60 – 75 %. Polymer PP je neprůhledný. [2]

U obchodních typů bývá molekulová hmotnost (M_w) 100 000 – 600 000. Je to jeden z polymerů, který má relativně širokou distribuci molekulových hmotností. U obchodních typů bývá izotaktický podíl 94 – 98 %. Teplota tání u obchodních typů bývá 160 – 170 °C, teplota tání čistého izotaktického PP je 176 °C. Hustota polypropylenu je v rozmezí 0,905 – 0,912 g/cm³, ataktický podíl má hustotu 0,85 – 0,87 g/cm³. [1, 2, 3]

Polypropylen vykazuje díky již zmíněné nepolární struktuře výborné elektroizolační vlastnosti v široké oblasti frekvencí. Chemická odolnost PP je dobrá. PP botná v ketonech, uhlovodících a esterech. Jestliže bude teplota 90 °C, tak se PP rozpustí v chlorovaných a aromatických uhlovodících. [1, 2, 3]

Vlastnosti polypropylenu:

- udaná teplota měknutí je nižší než u základního polyolefinu tj. PE (tím trpí použitelnost pro vyšší teploty), odolává vroucí H₂O a sterilizaci vodní párou, krátkodobá použitelnost do 135 °C, dlouhodobá použitelnost do 100 °C;
- dobrá pevnost (i pevností v tahu) a tvrdost, má dobrou odolnost vůči tvorbě prasklin (korozi za napětí), dobrá pevnost v tlaku a dobrá tvrdost a odolnost proti oděru;
- má malou propustnost pro plyny a páry;

- polypropylen trpí křehkostí při teplotách po 0 °C, tudíž je vhodný pouze pro aplikace do 10 °C, některé druhy modifikovaného PP jsou vhodné do -7 °C;
- je velmi citlivý vůči oxidaci, zejména na povětrnosti, fotooxidaci, dále může docházet k termooxidačnímu odbourávání. (při zpracovatelských metodách, kdy teplota překročí 280 °C – otevře se forma a u lisovacího stroje začne stoupat dým a dochází k oxidaci);
- PP má dobrou pevnost a tvrdost v ohybu, ale o něco horší rázovou houževnatost

Vlastnosti PP kolísají s krystalinitou – je to závislé na způsobu zpracování. PP velmi nepatrně absorbuje minerální a rostlinné oleje - beze změny mechanických vlastností. Vlastnosti polypropylenu závisejí na jeho stupni disperzity, molekulové hmotnosti a izotakticitě. [1, 2, 3]

PP má nižší odolnost proti povětrnosti. Jestliže není PP stabilizován absorbéry UV-záření a antioxidanty dochází již po několika týdnech na slunci ke křehnutí a praskání u fólie 0,5 mm je to již po měsíci, kdy má nulovou pevnost v tahu. [1, 2, 3]

S absorbéry UV-záření a antioxidanty je stálost PP na slunci sotva 5 let. Zlepšení proti povětrnostnímu stárnutí přináší přídavek sazí, již 2,5 % zlepšit odolnost PP na 6 let. [1, 2, 3]

Základní fyzikální vlastnosti jsou shrnuty do níže uvedené tabulky tab. 2. [3]

Tab. 2 Fyzikální vlastnosti PP [3]

Hustota [kg/m ³]	900 - 910
Pevnost v tahu [Mpa]	22 - 32
Tažnost [%]	120 - 700
Houževnatost [kJ/m ²]	10 - 15
Navlhavost [%]	0,1

1.2 Výroba PP

Radikálovou nebo kationtovou polymerací propylénu je možné získat pouze ataktický produkt, který má charakter měkké parafinické až blátivé hmoty. Bohužel takto získaný polymer neměl žádný technický význam. [2]

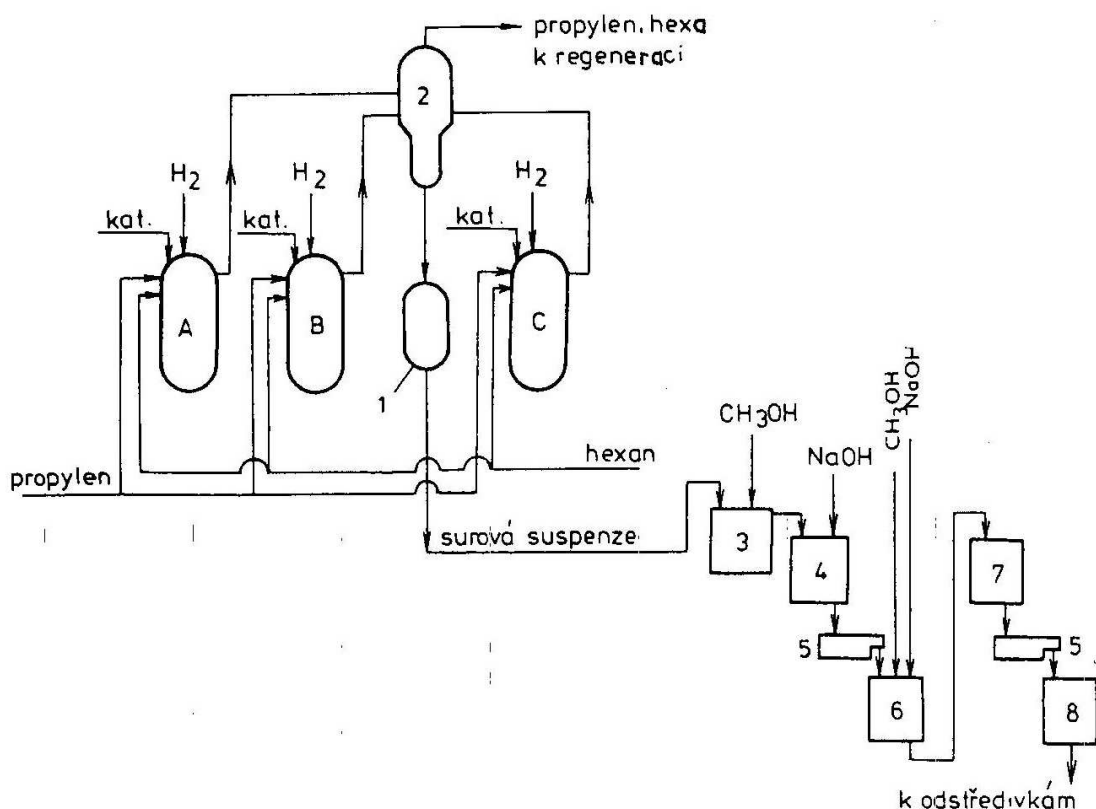
Až v roce 1954 zjistil Giulio Natta, že některé katalyzátory Zieglerova typu katalyzují monomer (propylén) až na vysokomolekulární polymery. Tento vysokomolekulární polymer je vysoce krystalický izotaktický polypropylen. Jde o polymer s pravidelnou strukturou, vysokým bodem tání a dobrými mechanickými vlastnostmi. [2, 3]

Od tohoto okamžiku datujeme, že polypropylen se stal velmi významným polymerem zasahující do mnoha oblastí našeho života. PP má všestranné použití. Jako příklad můžu uvést použití v automobilovém průmyslu jako konstrukční plast. [1,2,3,4]

1.2.1 Výroba PP v České Republice

Jako příklad výroby můžeme použít původní technologii výroby PP v Chemopetrolu Litvínov a.s. (Mosten), licence firmy AMOCO.

Propylen se musí zbavit před polymerací vodíku, ethanu, ethylenu a propanu. Tyto látky jsou odděleny destilací na koloně. Následně nátrovým vápnem oddělíme CO a CO₂. Na molekulových sítích je odstraněna voda (H₂O). Konečný obsah příměsí (nečistot) činí pod 5 ppm. Jako katalyzátor polymerace je použit modifikovaný chlorid titanitý s diethylaluminium-chloridem. Polymerace proběhne ve třech reaktorech o objemu 120 m³ (obr. 3). Rozpouštědlem je zde hexan, teplota při polymeraci 50 – 70 °C, tlak 0,7 – 1 MPa. Molekulovou hmotnost regulujeme vodíkem. Suspenzi polymeru v hexanu z reaktoru vedeme do uvolňovací věže. Odtud potom nezreagovaný monomer a hexan odcházejí k recyklaci. Ve věži probíhá také vypírání ataktického PP hexanem. Následně se suspenze vede do deaktivátoru, kde odstraňujeme zbytky katalyzátoru methanolem za současného vzniku alkoholátů Ti a Al a chlorovodíku. Chlorovodík se neutralizuje roztokem NaOH. Methanol oddělíme dekantací. Výše popsanou suspenzi na odstředivkách oddělíme od hexanu. Po tomto kroku se polypropylenový prášek suší ve fluidní sušárně. Prášek dále smíchá s přísadami (hlavně antioxidanty). Následně se zgranuluje na extrudrech.



Obr. 3: Výroba polypropylenu (licence firmy Amoco), popisky: A, B, C – reaktory, 1 – nádrž suspenze, 2 – uvolňovací věž, 3 – dezaktivátor, 4 – neutralizátor, 5 – dekantér, 6 – druhý dezaktivátor, 7 – zředovací nádrž, 8 – nádrž suspenze [1]

Původní technologie výroby PP se výrazně zefektivnila vývojem nových, vysoce účinných katalyzátorů. Použití těchto nových katalyzátorů umožnilo vysokou výtěžnost. Mělo to výhodu v tom, že už se nemusí odstraňovat katalyzátor. Je zde také vysoká stereoselektivita polymerace a tím nám odpadá nutnost odstraňování ataktického podílu. Celkově použitím těchto katalyzátorů uspoříme 36 % investičních nákladů. V současné době jsou již katalyzátory tzv. čtvrté generace, což umožňuje poskytnutí produktů s řízenou velikostí zrn a odpadá nám tak nutnost peletizace produktu. Tímto postupem uspoříme dalších 20 % nákladů. [1, 2]

V současnosti je sortiment PP tvořen homopolymerem, kopolymery s obsahem méně než 6 % ethylenu. Dále pak kopolymery s obsahem až 20 % ethenu, který přidáváme při pozděj-

ších stádiích polymerace za vzniku EPM eleastomeru, který tvoří separovanou fází v matrici homopolymeru. [2]

1.3 Výrobky z polypropylénu

Polypropylen zpracováváme vstřikováním, vytlačováním, lisováním.

Vstřikování PP je při teplotě 205 °C – 280 °C. Trubky, desky a fólie se vyrábí vytlačováním při teplotě 200 °C - 270 °C. PP fólie a desky můžeme svařovat. Trubky spojujeme svařováním polypropylenovým drátem. Fólie používáme v obalové technice na obaly pro těstoviny, bonbóny, mastných produktů a jiné. [1, 2, 3]

Desky a bloky mohou být lisovány z granulí při teplotě 180 °C – 250 °C. [2]

V roce 1988 světová spotřeba činila 28 mil. t..

Spotřebu uvádí tab. 4.

Tab. 4 Spotřeba PP na jednotlivé aplikace [2]

Produkty	%
Vlákna	22
Filmy	19
Obaly	17
Automobilové součásti	10
Potřeby pro domácnost, hračky	7
Elektrotechnika	7
Ostatní	18

PP se používá u výrobků, u kterých požadujeme tuhost, mechanickou pevnost a dobré elektroizolační vlastnosti. Tyto výrobky se uplatňují v automobilovém průmyslu a spotřebním průmyslu. Příkladem v automobilovém průmyslu jsou přístrojové desky, ventilátory, nárazníky a další. Ve spotřebním průmyslu jako součásti kuchyňských přístrojů, vysavačů, mixerů, sušiče na vlasy, kufrů, hraček a další. [1, 2, 3]

PP má dobrou odolnost při sterilizačních teplotách, proto se používá na výrobu součástí injekčních stříkaček. Dobrá chemická odolnost PP trubek umožňuje, že se používá na kanalizační odpady v chemickém průmyslu. [1, 2, 3]

PP našel uplatnění také jako plast pro výrobu vláken. Tyto vlákna mají dobrou mechanickou pevnost jako polyamidy, jsou elastická a absorbují deformační energii. Protože PP má nepolární strukturu, tak se vlákna nedají barvit, ale zase na druhou stranu odolávají kyselinám a zásadám. PP zvlákňujeme z taveniny a dloužíme o 400 – 800 %, následně provádíme stabilizaci (např. zahřejeme na 100 °C). [1, 2, 3]

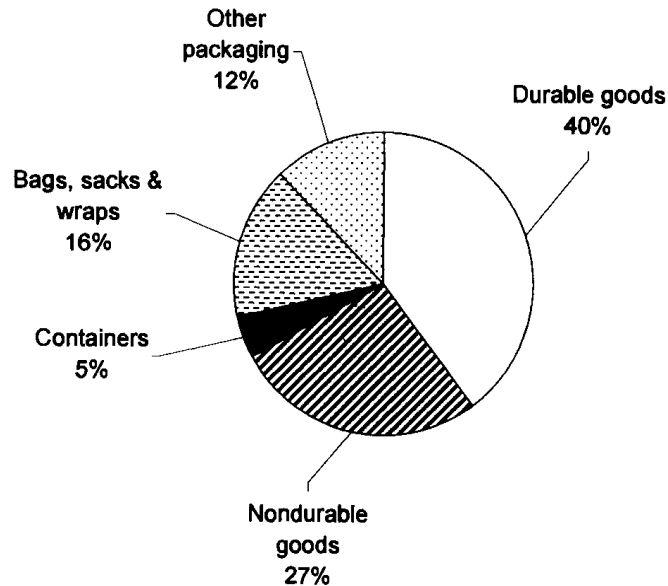
PP používáme do potahových látek, koberců, technických tkanin a další. Pro tyto aplikace se používá také polypropylenová stříž. [2, 3]

Komerčně se může zpracovávat i ataktický PP, který je surovinou pro výrobu lepidel, k izolaci elektrických kabelů a příměs do živičných povrchů pro výrobu vozovek. [2]

Velký technický význam získávají kopolymery propylenu s ethylenem. Mají lepší mechanické vlastnosti. Když budeme mísit PP s kaučuky (za chladu) dostaneme EPM a EPDM. Jsou to elastomery, kde máme rozptýlené kaučukové částice o velikosti do 5 μm. Tyto pryže mají uplatnění v automobilovém průmyslu kvůli své odolnosti proti ozónu, kyslíku, polárním rozpouštědlům a dobrým mechanickým vlastnostem. [2]

Máme ještě další aplikace PP a to v podobě kompozitů, kdy se PP mísí se skleněným vláknem. [1, 2, 3]

2 STAV RECYKLACE



Obr. 4: Zdroje polypropylénu v USA v roce 1988 (other packaging – ostatní obaly; bags, sacks; wraps – tašky; pytle, obaly; containers – nádoby; nondurable goods – zboží krátkodobého užití; durable goods – zboží dlouhodobé spotřeby 40 %). [4]

V obr. 4 jsou znázorněny zdroje PP v USA. Jestliže porovnáme obaly, tak zjistíme, že ze 33 % jsou to jednoduché obaly a ze 40 % trvanlivé zboží. Recyklace PP v rámci obalů byla velmi nízká a představuje jen 3,3 % v roce 1988. Téměř vše ostatní je v kategorii jiných plastů. Větší míra recyklace polypropylenu pochází z oblasti trvanlivého zboží. V této kategorii představovala míra recyklace 12,4 %. Dá se říci, že v kategorii trvanlivého zboží pochází tento recyklovaný PP z pouzder na autobaterie. Když vezmeme míru recyklace v USA v roce 1988, tak ta představovala 6 %. [4]

Jedovaté olovnaté baterie jsou v USA zakázané nařízením. Toto nařízení je platné ve 37 státech USA, protože je zde obava před účinky olova. Podařilo se, že většina států zužitkovává materiál z baterií. Existuje již mnoho let velmi úspěšný program pro recyklaci těchto baterií. V roce 1996 bylo na základě uveřejněné zprávy Mezinárodní rady pro problematiku baterií procento recyklace u škodlivých olovnatých baterií 96,5 %. Polypropylen na základě váhy tvoří okolo 7 % baterie a je znovu obnovován spolu s olovem. Obnovený polypropylen se uplatňuje zejména při nových obalech pro baterie. Klasická baterie obsahuje 60 – 80 % recyklovaného polypropylenu. [4]

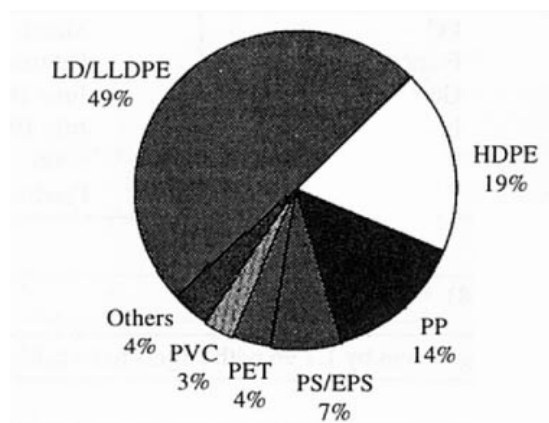
Polypropylenové cívky a kolečková počítadla ve fotoaparátech pro jedno použití jsou znovu obnovována pro další použití na základě programu pro obnovu těchto fotoaparátů. Polypropylén je recyklován z určitých dalších přístrojů a je také recyklován z umělohmotných rámečků z obchodních domů. [4]

Bohužel nedokážu zhodnotit stav recyklace PP v Evropě ani v ČR, protože se mi nepodařilo najít prameny, ze kterých bych tento stav zhodnotil. Pouze můžu konstatovat svůj názor, že pevně doufám, že je situace stejná nebo i lepší než v USA.

3 METODY RECYKLACE POLYPROPYLENU

Jestliže se většina čistých polymerů rozkládá velmi rychle pod vlivy jako je teplo, světlo a působení vlhka a chemikálií, tak moderní plastické produkty nikoliv. Tyto moderní plastické produkty jsou navrhovány a chemicky stabilizovány za účelem dlouhodobého použití. Pouze jen u některých druhů plastů platí, že jsou recyklovány a spalovány, ale je velmi nešťastné, že většina jich končí na skládkách. Vysoký podíl těchto plastových odpadů na skládkách se stává nejviditelnějším odpadem na těchto skládkách. Toto vše vede k tomu, že společnost vidí plasty jako hlavní látku, která vede k tomu, že dochází k navyšování odpadu. Na základě agentury EPA (Enviromental Protection Agency – Agentury pro ochranu životního prostředí) tvoří plasty pouze 21 % celkového pevného odpadu, ale pouze 9 % jeho hmotnosti. [5]

Požadavek na recyklaci plastů začal již v 80-tých letech 20. století. Řešil se totiž nedostatek místa pro skladování odpadu ve velkých městech a zvýšení finančních nároků na odvoz odpadu. Zlepšení životního prostředí předpokládá, aby se neukládal komunální a průmyslový odpad na skládkách. V roce 1994 se recyklovaly plasty pouze ze 6,4 % z celkového množství recyklovaného odpadu. V současné době se již recykluje velké množství různých druhů polyethylenu (LDPE, LLDPE, HDPE). Nemusíme ani ve velké míře materiály separovat. Od doby kdy jsou především filmy, krabice a lahve vyráběny právě z těchto materiálů. [5, 6]



Obr. 5: Recyklace plastových odpadů v roce 1994 (PP je součástí mnoha aplikací, proto je procento recyklace jen 14 %, je zde nutná separace materiálů) [5]

PP se využívá v různých aplikacích, proto není vůbec jednoduché tento plast recyklovat na základě separace materiálů. Jak je zřejmé z obr. 5 bylo v roce 1994 recyklováno přibližně

14 % polypropylenu. Olovnaté autobaterie a další baterie s příměsí olova byly recyklovány vždy, protože jen tak se dalo znovu využít olovo. Tato recyklace se prováděla ve vysokém rozsahu. V poslední době došlo ke snížení obsahu olova, tudíž je primárním požadavkem recyklovat právě polypropylenové části. Ve velké míře jsou také recyklovány tkané pytle, části koberců a lepicí pásy. U těchto materiálů odpadá nutnost třídění. Recyklovaný PP se většinou využívá při výrobě květináčů. Z dalších materiálů, u kterých je PP součástí není efektivní recyklace proveditelná. [5]



Obr. 6: Možnosti recyklace plastového odpadu (recycled materials – recyklovaný materiál; modification – modifikace; virgin materials – čistý materiál; polymerisation – polymerace; monomer recovery – obnova monomeru; plastics processing – výroba plastů; new parts – nové produkty; production waste – výrobní odpad; used multi-trip items – užité (multi-trip) položky; used single-trip items – užité (single-trip) položky; collecting – sběr; sorting – třídění; breaking down – rozklad; comminution – drcení, separating – třídění)

METODY: 1. mechanical recycling – mechanická recyklace; 2. feedstock recycling – recyklace na výchozí produkt; 3. energy recovery – obnova energie; energy utilization – využití energie; 4. land filling – umístění na skládce [5]

Obr. 6 ukazuje obecné možnosti recyklace polymeru. Jsou zde znázorněny různé druhy recyklace a metody nakládání s odpadem. Z těchto metod lze říci, že nejrozšířenější metodou je mechanická recyklace, ale recyklace na výchozí produkt a obnova energie jsou metodami alternativními. Při mechanické recyklaci je odpadní materiál roztříděn, roztaven a nagraulován pro další použití (součást nového výrobku). Mechanická recyklace vyžaduje, aby byly roztříděny neslučitelné polymery. Jen tak můžeme dosáhnout dobrých konečných vlastností recyklovaného produktu. Při recyklaci počátečního produktu jsou polymery rozštěpeny na jejich základní monomery, nebo je můžeme přeměnit na syntetický olej a plyn, produkty které jsou využity v dalších procesech. Monomery můžeme využít k výrobě nových čistých polymerů. Energetická obnova využívá spalování polymerů k výrobě tepla a energie. Poslední zastávkou odpadu, který může být nerecyklovatelný nebo je už po mnoha cyklech recyklace, jsou skládky. [5]

3.1 Mechanická recyklace

Při mechanické nebo materiálové recyklaci je odpadní materiál posbírán, roztříděn, vyčištěn, rozřezán na menší části, roztaven a následně je znovu granulován pro výrobu nového produktu. Složení původního materiálu zůstává nezměněno a je zachována také jeho polymerní struktura. Tento typ recyklace je velmi výhodný zejména při výrobě produktu, který je složen jen z jednoho plastu. Projevuje se to i při úspoře finančních nákladů. [5]

Nevýhodou mechanické recyklace je různorodost plastového odpadu. Když tedy nejsou splněny podmínky: posbírání, roztřídění, vyčištění, je mechanická recyklace velmi obtížná a nákladná. Jak bude uvedeno v kapitole 4.4 neroztřídění nebo špatné roztřídění materiálu vede k poškození strojního zařízení. V tomto případě je potom cena recyklovaného produktu většinou vyšší než produkt vyrobený z čistého prvotního materiálu. [5, 10]

Separace plastů je velmi nutná, protože potřebujeme produkovat velmi kvalitní produkty. Pokud nebudou plasty roztříděny, můžeme také dostat odlišné vlastnosti smíšených polymerů. Tyto plasty po zpracování mohou mít společné nežádoucí efekty. A toto se většinou projeví i na kvalitě recyklovaného produktu. Můžou být recyklovány i kontaminované nebo smíchané plasty, ale čím bude nižší limit jejich kvality, tím bude slabší i jejich pozdější uplatnění. Proto jsou využívány metody třídění, které využívají hustoty a elektrostatické odlišnosti mezi polymery. Některé polymery jdou zpracovat dohromady za předpokladu použití látek zajišťujících jejich slučitelnost. Kompatibilizátory umožňují těm polymerům,

keré se společně nemísí, vytvořit společnou sloučeninu. Tato sloučenina potom může mít dobré mechanické vlastnosti. Tyto kompatibilizátory obsahují látku RCM 3 (vyrábí firma BASF), která se používá při recyklaci odpadního materiálu. Směs, která používá kompatibilizátoru s RCM 3 je složena z PP, PS a ABS (směs těchto polymeru se používá u automobilů). Pomocí této látky se podaří přetavit tuto směs na nové automobilové výrobky. [5]

Výsledné nedostatky recyklovaných polymerů mohou být způsobeny např. kontaminací, obsahem dalších polymerů z prvotního cyklu, změnou distribuce částic. Výsledkem jsou komplikace při toku taveniny, rozpustnosti a pevnosti. Použití přísad, pravděpodobně při vyšším stupni plnění v rámci kompenzace polymerové degradace, zajišťuje soudržnější vlastnosti. Kromě již vzpomenutých kompatibilizátorů, se používají při formování homogenní polymerové směsi, párovací činitele. Máme i další užitečné přísady: antioxidanty, kovové deaktivátory, tepelné stabilizátory, nárazové modifikátory a činitele zvyšující viskozitu. Recyklovaný polymer je často kombinován s čistým materiálem (dříve nepoužitým). Provádíme to proto, že chceme alespoň z části vytvořit výrobky, které mají výsledné vlastnosti, jakoby byly vyrobeny z čistého materiálu. [5]

3.2 Recyklace na výchozí produkt

U recyklace na výchozí produkt nebo u recyklace nezpracovaného materiálu jsou polymery rozštěpeny na jejich základní monomery, nebo na tekuté a plynné hydrokarbonny. Užitím pyrolýzy (koksování – zahřívání bez přítomnosti vzduchu) jsou PP, PE a PS přeměněny na petrochemický výchozí produkt. Lze užít ještě metody hydrogenace (zahřívání za přítomnosti katalyzátorů v H_2 atmosféře) nebo zplynování (zahřívání za přítomnosti kyslíku). Pyrolýza je prováděna v inertní atmosféře, aby se zamezilo vznícení hydrokarbonů, zároveň vzniká smíšený hydrokarbonový olej a určitý syntetický plyn. Znovu v rafinériích se zpracovávají produkty koksování a hydrogenace, získá se tak počáteční materiál při výrobě plastů. Zplynování nám poskytuje směs užitečných plynů při výrobě např. methanolových produktů. [5, 6]

Tato recyklace na výchozí produkt se stala ekonomicky přijatelnou a je zařazena jako jedna z alternativních metod v rámci obecné mechanické recyklace. Vyhovuje smíšeným plastům a vytváří surovou naftu nebo monomery, které mají podobné vlastnosti jako původní doposud nepoužité materiály. [5]

3.3 Tepelná recyklace

Jestliže se bude mluvit o tepelné recyklaci, je myšleno zpopelnění smíšeného plastového odpadu kontrolovaným spalováním. Takto vytvořené teplo slouží jako substituent pro ropu, uhlí a plyn. Také může být vytvořené teplo shromažďováno v elektrárnách (obnovování energie). Plastové produkty mají stejné množství (obsah) energie jako ropa. Přitom ropa je počáteční produkt, ze kterého jsou plasty vyrobeny. 1 tuna plastu má téměř stejný obsah jako 1 tuna ropy. Díky tomuto poměru se plasty používají jako tepelná recyklace, aby se snížilo použití fosilních paliv. Tomuto procesu se říká obnovování energie. Výše popsaná metoda zpopelnění je široce využívána zejména v Japonsku. V Japonsku připadá asi jedna polovina vytvořeného tepla na obnovení energie. [5]

Při spalování plastů vzniká vysoký tepelný obsah a vysoký stupeň obnovení energie. Zpopelnění slouží jako druhotné využití tohoto materiálu. Při hoření vytváří PP obvyklé produkty spalování tj. dioxid uhlíku a vodu. Nutností je spalování velkého množství směsí polymerů, aby bylo docíleno, že dosáhneme ekonomického prospěchu. V tomto procesu, ale nastává problém, který je na celém procesu stinnou stránkou. Při spalování směsí polymerů se vytváří toxické a leptavé substance (kaustikum – dioxan a kyselina chlorovodíková), dále pak polyvinylchlorid. Produkce těchto látek není příliš vysoká. Při spalování vzniká popel, který musí být umístěn na skládky, i když je tento popel netečný a má v sobě malé množství původního plastového materiálu. [5]

3.4 Plán recyklace

Hromadění plastového odpadu je v dnešní době široce diskutován. Tato diskuze už došla tak daleko, že se tvoří nové plasty s ohledem na jejich pozdější recyklaci. Při tvorbě nového výrobku se bere v úvahu, z jakého materiálu bude vyroben, aby byl později vhodný k recyklaci. Dále se uvažuje o designu výrobku, který později jednoduše rozložíme. Při výběru vhodného materiálu, myslíme i na podobné polymery. Nové technologie při výrobě umožňují použít recyklované polymery při výrobě plastů. Kombinace dvou různých materiálů umožní vrstvení, modelování dvou komponent, dojde i ke společnému vytlačování těchto dvou komponent. Takovým postupem vytvoříme jeden produkt složený ze dvou částí. Recyklovaný materiál je použit pro druhou vrstvu, zatímco další vrstva (obal, vnější vrstva) bývá z prvotního čistého materiálu. Toto všechno se později odvíjí od použití výrobku (kosmetika a další). [5]

Provádí se také analýza z hlediska životnosti plastového výrobku, to představuje hrubé vytlačování, výrobu, použití a také likvidaci. To vše nám přináší náhled na to, jak se chováme ve smyslu zachování životního prostředí (efektivita tohoto plastového výrobku nezaťažovat příliš životní prostředí). [5]

Analýza životnosti plastového výrobku zahrnuje detailní popis hrubého materiálu, který byl použit až po hledisko odpadu, který vznikne. Propojujeme výsledky analýzy s konkrétními problémy v návaznosti na životní prostředí. Dosahujeme tak pokroku, při kterém dochází k přizpůsobování systému životnímu prostředí. [5]

Plán recyklace je dnes důležitým bodem současného automobilového průmyslu, který produkuje automobily, které jsou snadno rozebíratelné. Plán recyklace ukazuje na základní materiály při výrobě součástek, které jsou vhodné v rámci jednodušší materiálové separace. [5]

Polypropylen je velmi přizpůsobivý a to vede k použití PP v „jednotném systému“ při vytváření interiéru automobilů, které jsou používány. Dochází zde ke snižování počtu používaných materiálů. Například vozy Volvo (S40/V40) používají ztelně více PP v interiérech svých vozů a tím snižují počet různých druhů materiálů, které používali dříve. Podařilo se snížit číslo různých druhů materiálů z 12 na 6. [5]

V rámci analýzy celkové životnosti dosáhl polypropylen velmi dobrých výsledků v porovnání s ostatními termoplasty. [5]

4 POSTUPY RECYKLACE Z PRAXE

4.1 Recyklace PP na základě systému nárazu

Jak bylo již zmíněno v předešlé kapitole 3.4, plasty nacházejí uplatnění také v konstrukci automobilů. Při použití plastů u automobilů bereme v úvahu jejich přednosti: nízká hmotnost, odolnost vůči korozi, nízká cena a další. [7]

Recyklace pásky (lišty) a recyklace na základě nárazu B/B (bumper back beam – ohromný zadní paprsek) jsou metody recyklace, které jsou brány jako hlavní ukazatel úspěšné recyklace v automobilovém průmyslu. Je to tím, že jsou nejvíce zastoupeny právě v automobilové výrobě. [7]

Nárazový systém označovaný jako GMT (Glass-Mat Reinforced Thermoplastics – vyztužená skleněná rohož) tzv. „vše polypropylenový nárazník“ obsahuje absorbér, který je složen z GMT B/B (vyztužená skleněná rohož a náraz ohromného zadního paprsku). Tento absorbér tlumí rozpínající se PP energii a nárazovou pásku (lištu). Vyztužená skleněná rohož obsahuje nekonečné GF (Glass fiber – skleněné vlákno) a termoplastickou hmotu. Jako termoplastická hmota je většinou polypropylen. [7]

V současné době je systém GMT součástí konstrukce automobilů: nosník zadního nárazníku, tlumící části (hluk), struktura sedadel a další. PP páska je složena z 20-30 % EPDM (ethylenpropylenový kaučuk), který používáme pro získání větší rázové pevnosti. [2, 7]

Jestliže chceme tuto PP pásku recyklovat je to velmi obtížné, když se použije technologie směšování. Problémem je zůstatek barvy, která způsobuje rázovou pevnost a tažné napětí. [7]

V současné době jsou známy některé metody jak odstranit barvu z počáteční formy. Ale kompaktnost těchto pokusů brání použití recyklační metody nárazem. [7]

Celý systém (páska a GMT B/B absorbér) váží kolem 5 kg. Je zapotřebí vše recyklovat náraz „vše-polypropylenový nárazový systém“. [7]

Vyztužení PP skleněným vláknem je velmi rozšířená a známá metoda, jak se můžou tvořit strukturální části s PP. Je to široce probíraný mechanismus metody vyztužení. [7]

Mr. Mittal a Mr. Gusto mluvili o povrchové pevnosti spoje nekonečného skleněného vlákna, které zpevňuje PP. Tento mechanismu studoval Mr. Gusta. Jeho zjištěním bylo, že totožné množství GF v PP formě způsobuje vyšší tažnost a pevnost než předchozí vzorek. [7]

Další studií, byla studie Mr. Gusta. Ten zjistil, že rozbíjecí zesilovací mechanismus SGF (short galss fiber – krátkého skleněného vlákna). Rozbíjel faktory energetické absorpce krátkého skleněného vlákna při zatížení tahem. [7]

Reakci lámání PP prvků s SGF a LGF (long glass fiber – dlouhé skleněné vlákno) studovali Mr. Karger-Kocsis a Mr. Czigny. Na základě této studie došli k závěru, že při lámání LGF (vyztuženého PP) došlo k vyšší houževnatosti a vyšší počáteční energii lomu. [7]

4.2 Recyklace xerografických tonerů – PP směsi s funkčním polyolefinem elastomerem (FPOE)

K této metodě se přišlo proto, že se materiál hromadil na skládkách. Při této metodě se jde směrem recyklace celého produktu tzn. směs polymerů. Výsledkem této metody je i ekonomická úspora a šetrnost k životnímu prostředí. [8]

V rámci směřování polymerů probíhá neustálý výzkum.

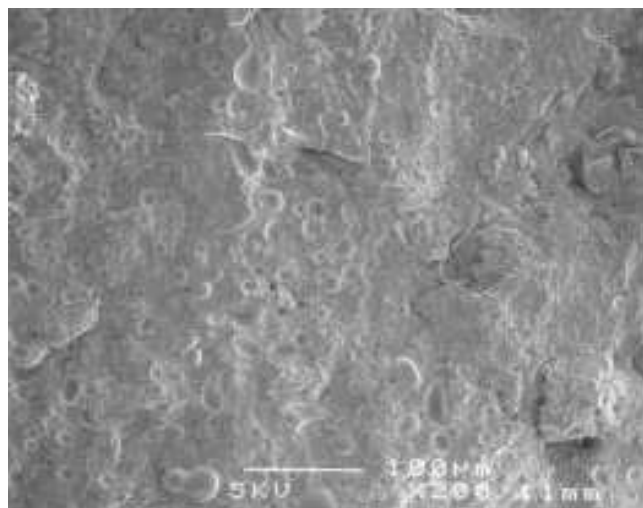
Xerografický toner je složen uhelné černi a samovazné směsi, stejně tak i z polystyren-n-butyl metakrylátem nebo polystyren-n-butyl akrylátem. Molekulová hmotnost je někde mezi 50 000 – 60 000. [1, 8]

Tonerové částice jsou v rozsahu 10:μm a 20:μm v průměru. Mechanické vlastnosti toneru jsou závislé na obsahu 85 a více % směsi polymerů v toneru. Hlavní mechanickou vlastností xerografického toneru je křehkost, poměrem k nepružné molekulární struktuře samovazného polymeru toneru. Cílem recyklace je zjistit, zda je možné recyklovat černý toner (BT – black toner) při použití funkčního POE jako kompatibilizátoru. [8]

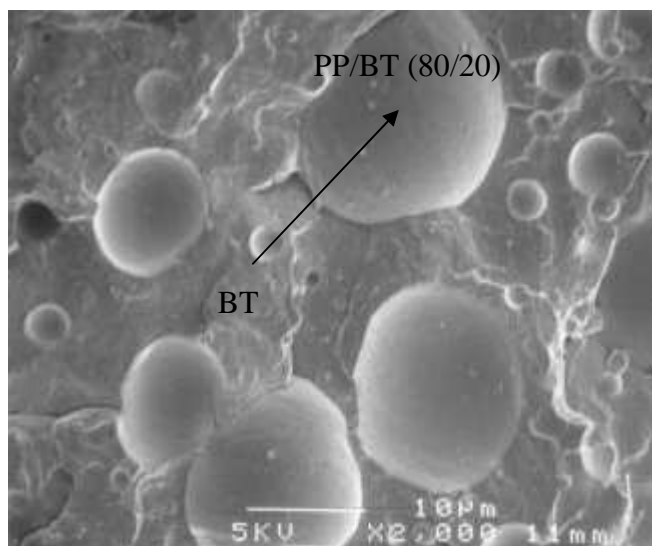
Firmou „Dupont Dow Elastomers“ byly darovány tabletky POE. PP byl homopolymerní směs ve formě tabletky. Tento PP byl poskytnut firmou „Hustman Corporation“. Xerografický BT poskytla firma „Xerox Corporation“. [8]

POE byl před použitím syntetizován. Před reakčním vytlačováním byla směs PP a xerografický BT vysušena ve vakuu, aby došlo k odstranění vody. [8]

Morfologie směsí byla pozorována na základě metody mikroskopického skenování elektronů (SEM). Aby se zabránilo nabíjení elektronů na izolačních površích, byly povrchy vzorků potaženy tenkou vrstvou slitiny zlata a paladia (Au/Pd). Vzorky byly potahovány přes kladivo V po dobu 30 s. Pro tuto zkoušku byl použit přístroj vybavený wolframovým vláknem. Zrychlující se elektrické napětí mikroskopu bylo obvykle nastaveno na 5 kV. [8]



(a)



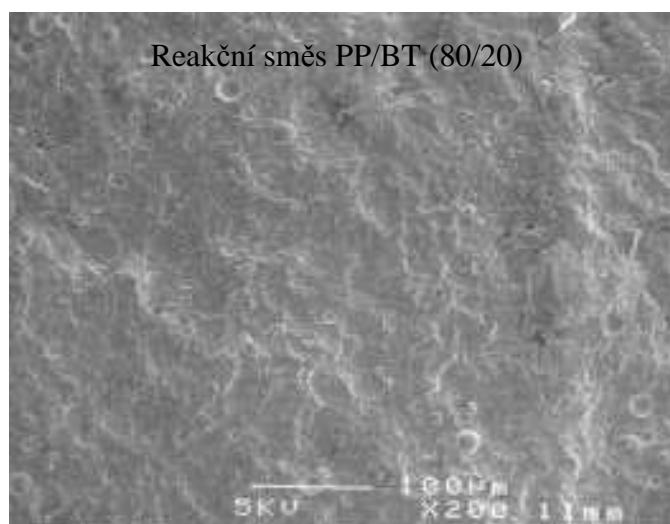
(b)

Obr. 7 – Snímky SEM bez FPOE [8]

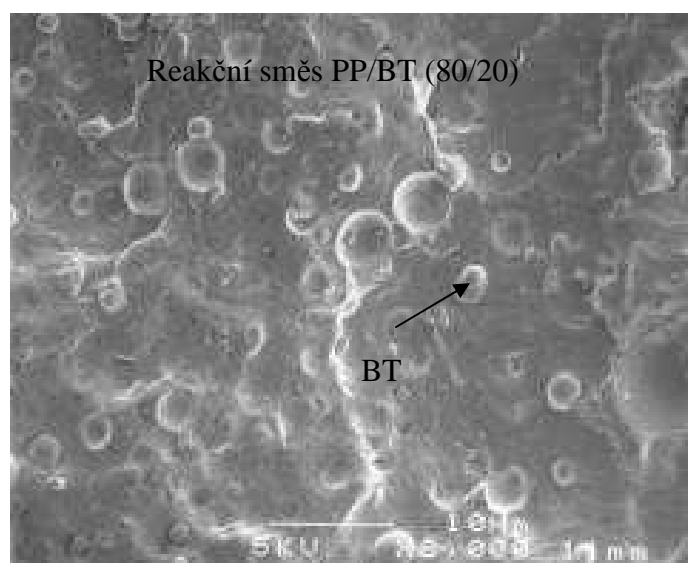
(a) zvětšení 200x

(b) zvětšení 2000x

V obr. 7 vidíme snímky SEM tj. směs PP/BT (80/20) bez funkčního POE. Struktura povrchu bez modifikátoru funkčního POE ukazuje oddělené rozptýlenou morfologii. Směs tvoří skupenství BT (obsahuje částice od 15 μ m do 5 μ m). Tato směs se dostatečně neváže do polypropylenové formy (ostré rozhraní fáze). [8]



(a)



(b)

Obr. 8 SEM mikrosnímky směsi PP/BT dohromady s funkčním polyolefinem eleastomerem (FPOE) [8]

(a) zvětšení 200x

(b) zvětšení 2000x

V obr. 8 jsou mikrosnímky směsi PP/BT a funkčního POE, který je zde jako modifikátor. Na obrázku je vidět, že když je přítomen modifikátor FPOE, tak velikost rozptýlených částí BT je menší (1 – 2 μ m). Můžeme říci, že částice si zachovávají kulovitý tvar bez jasných

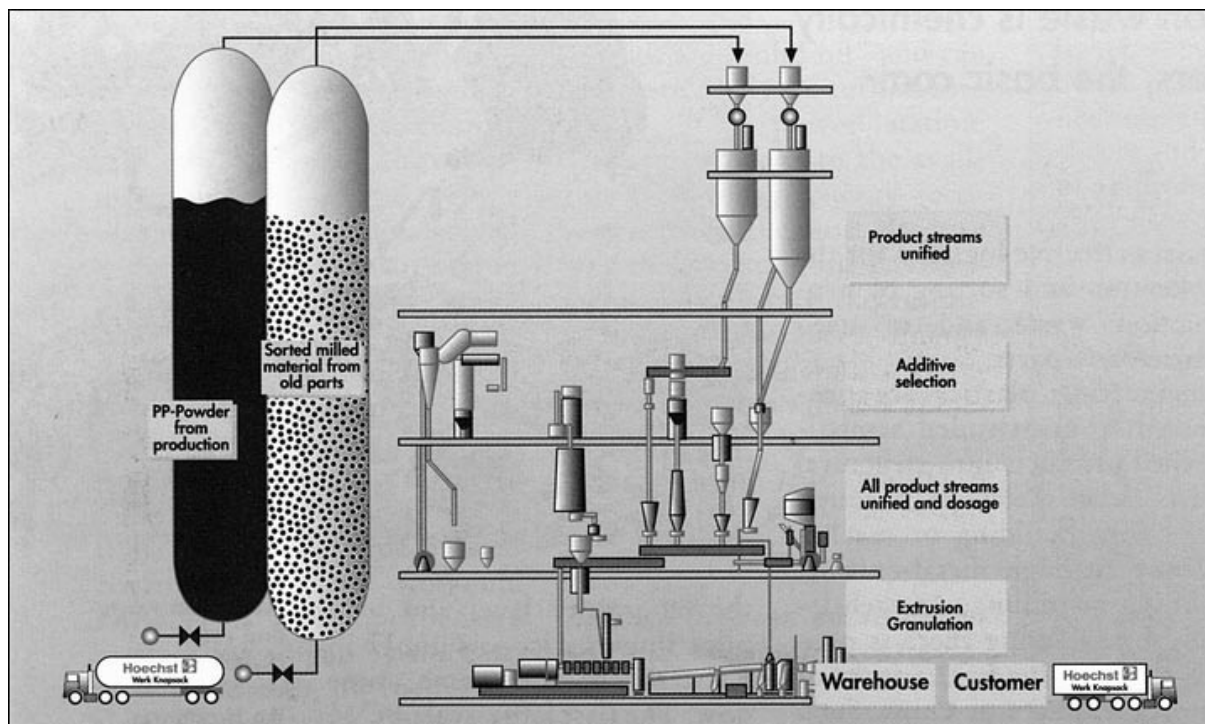
známek slučování, ale také že je zde povrchová přilnavost mezi BT a formou PP se širším rozhraním dané fáze. [8]

Bylo dokázáno, že mechanické směsi mají nižší rázovou pevnost (slabá mezi povrchová soudržnost fáze BT a PP formy – ty se pod tlakem snáze deformují a ničí dané rozhraní). Je zde, ale patrný pokrok při odolnosti proti nárazu kompatibilizované směsi (SEM snímky obr. 6). To znamená, že reaktivní směsi by měly mít lepší odolnosti proti nárazu než mechanické. Ukázalo se, že ve směsi s POE došlo k nárůstu odolnosti proti nárazu obr. 8. Znamená to, že odolnosti proti nárazu je větší než mechanické vlastnosti. Mezi další výhody použití FPOE patří, že dochází k dramatickému nárůstu zvýšení rázové pevnosti směsi, vzhledem k její činnosti jako modifikátoru. [8]

4.3 Polypropylenové směs firmy Hoechst

Firma Hoechst vyvinula polypropylenové směsi z recyklovaného PP.

Polypropylenové směsi firmy Hoechst jsou složeny z přídavku prvotního polypropylenu a stabilizátorů. Tento přídavek nám zvyšuje potřebné vlastnosti výrobku a další přísady zaručí vysoce kvalitní polypropylenové směsi (granule), které jsou používány v automobilovém průmyslu jako nárazníky a obaly autobaterií. Blíže k výrobnímu postupu v obr. č. 9. [5]



Obr. 9 Hoechstův výrobní proces (PP-powder from production – PP prach z výroby, sorted milled material from old parts – staré součástky tříděné a ozdrcené, product streams unified – produkty ve spojeném proudu, additive selection – výběr přísad, all product streams unified and dosage – spojené všechny proudy a dávkování, extrusion and granulation – vytlačování a granulace, warehouse – sklad, customer – zákazník) [5]

Výrobní proces firmy Hoechst (obr. 9) kombinuje prvotní PP s různým množstvím roztříděného a pomletého odpadu. Tato směs se později kombinuje s vhodnými přísadami a je z ní vytvářen určitý výrobek. [5]

Recyklovaná polymerní směs obchodní označení Hostalen PP 3100 je používána jako kryt autobaterií a lemování blatníků. Používá se u automobilů VW Polo, Seat Ibiza a Cordoba, Ford Mondeo a Nissanu. U Hondy jako výplň zavazadlového prostoru, u Mercedesu na kryty podélných ramen. Tato PP polymerní směs má velmi dobrou rázovou pevnost, dokonce i při nízkých teplotách a dobrý index toku taveniny. Hostalen PP 3100 je vhodný pro vstříkované odlitky. [5]

Recyklovaná polypropylenová polymerní směs má uplatnění i při výrobě vstříkovaných odlitků průmyslových komponentů. Firma BASF vyrábí vyztužený sklolaminátový polypropylen, který má uplatnění při výrobě z recyklovaného skleněného vyztuženého polypro-

pylenu, ten se využívá v automobilovém průmyslu. Vyrábí se z něj: distributoři zátěže, sedací části autosedaček, obkládání motorové části, brzdy. Tento sklolaminátový polypropylen odolává vysokému mechanickému a tepelnému napětí. Pokud dojde k poškození sklolaminátové formy ve smyslu její přilnavosti v průběhu procesu recyklace, tak se to projeví ve velkém snížení mechanické pevnosti formy. Odpadní plast je vyčištěn a vyztužen, přidány přísady a dále granulován na vytlačovacím stroji. PP polymerní směs má výborný index toku taveniny a výrobky mají dobrou pevnost a vysokou tepelnou odolnost. [5]

4.4 Recyklace PP podle interních materiálů firmy Röchling Engineering Plastics, s.r.o.

Firma Röchling Engineering Plastics, s.r.o. se zabývá výrobou polotovarů z termoplastů: vytlačované a lisované desky, vytlačované tyče, profily a svařovací drát z PP, PE, PVDF, PVC. [10]

Recyklace se potýká se základní problém. Je nutné dodržovat důsledné třídění PP odpadu před jeho recyklací. Nerozlišuje se mezi výrobcem, původcem a zpracovatelem (PP materiálu-odpadu). [10]

V případě firmy Röchling Engineering Plastics, s.r.o. (REP) se jedná o PP homopolymer a PP Kopolymer s indexem toku do 1,8. Hodnota 1,8 je hranicí pro zpracování extruzí (vytlačováním). [10]

4.4.1 Zpracování vlastního PP odpadu

V tomto případě firma recykluje vlastní PP odřezky, které vznikají při nájezdech výroby, změna sortimentu a další. Pokud se bude jednat o shodný materiál (barva, stabilizace), pak jde tento odpad zpět do výroby v poměru do 30 %. Při tomto poměru nedojde ke snížení kvality PP desek. [10]

Když se jedná o změnu sortimentu tj. přejezdy výroby (barva, homopolymer PP - kopolymer PP), dojde k promíchání barev, materiálů, tak se tento materiál drtí samostatně a používá se k výrobě tzv. technických desek. Vlastnosti těchto desek jsou definovány podniko-

vými normami, které jsou k dispozici zákazníkům. Firma negarantuje svařitelnost těchto desek, ale desky se dají svařovat bez problémů. [10]

4.4.2 Zpracování cizího PP odpadu

Jsou rozlišovány 2 různé případy:

- a) Zákazník si doveze vlastní PP odpad (odřezky musí být maximálně o rozměru 1500x400 – maximální velikost, která jde dostat do drtícího mlýna), a chce z tohoto odpadu vyrobit produkt pro vlastní výrobu.
- b) Ostatní vykoupené odřezky (včetně přetoků, které vznikly při zpracování sváření na zrcadle) od našich zákazníků, které jsme povinni ze zákona vykupovat. Tyto odřezky jsou potom použity k výrobě technických desek.

V těchto případech recyklace je základním pravidlem – prvotřídní roztřídění odpadů. Stane se i, že ani zkušený pracovník při drcení odřezků v mlýnu nepozná, zda jde opravdu o PP odpad, nebo zda je to odřezek z PVC odpadu. [10]

Ve chvíli, kdy dojde k přimíchání PVC do výroby dojde k rozložení PVC. To je způsobeno vysokou teplotou při zpracování PP odřezků. Následně dojde k poleptání chromovaných kalibračních válců. Škoda na válcích – pouze samostatná oprava jednoho válce vyjde okolo 150 – 200 tisíc Kč. [10]

4.4.3 Vlastní proces recyklace

V případě firmy REP se jedná o velmi jednoduchou formu recyklace. Jedná se o mechanickou recyklaci, kdy dojde ke změně PP odřezků, kousků a další. Zpracovává se mletím na PP drť. Tato drť se poté dávkuje zpět přímo do výroby. Probíhají dva způsoby recyklace:

- 1) Recyklace okrajů výroby – tato recyklace probíhá okamžitě. Při tomto postupu se zpracovává okrajový pás desek a to buď frézami, nebo gilotinami přímo na špony a odřezky. Ty jsou poté vpraveny do mlýna, pomlety a pneumaticky dopraveny zpět do dávkovačů do výroby.
- 2) Recyklace odřezků – jsou to odřezky jak z výroby, tak i od zákazníků. Zde dojde ke vhození PP odpadu přímo pracovníkem do mlýna. Dojde k umletí odřezků a ty jsou vpraveny do přepravních žoků. Následně je směs z těchto žoků dávkována do výroby. [10]

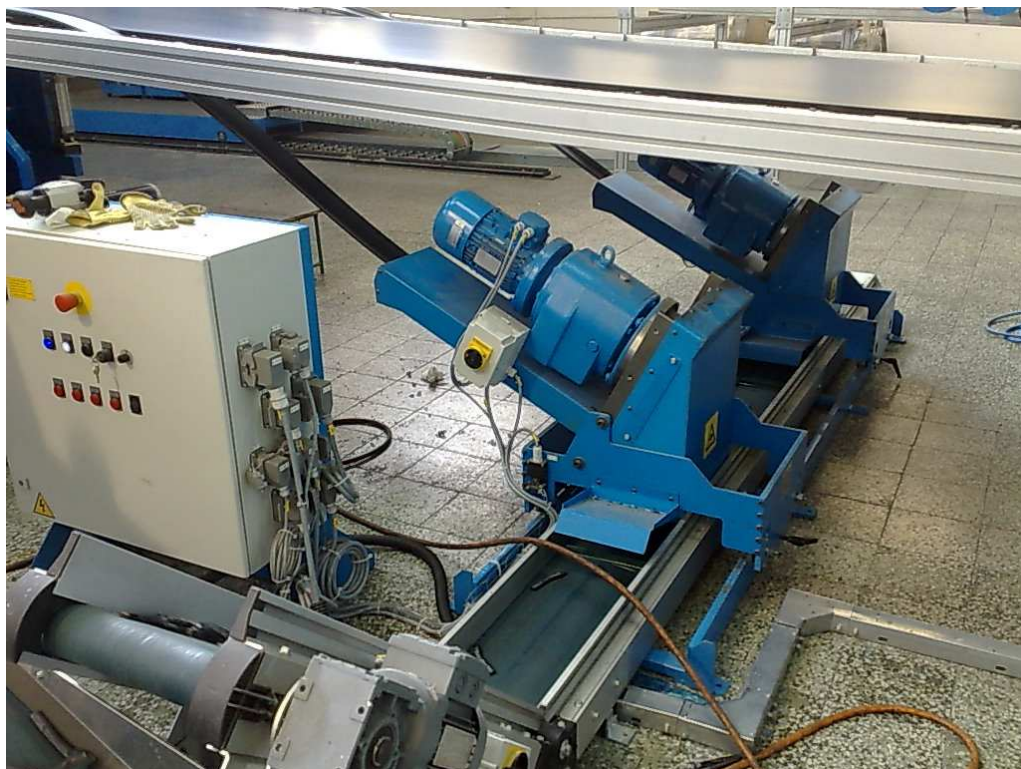
Vlastní fotografie (photo) výrobního procesu:



Obr. 10 Drcení velkých odřezků [10]



Obr. 11 Pracovník drtící velké odřezky [10]



Obr. 12 Gilotiny zpracovávající PP pás na odřezky [10]



Obr. 13 Doprava malých odřezků od gilotin do mlýna [10]



Obr. 14 Vstup do velkého mlýna a následná doprava drtě [10]



Obr. 15 Doprava drtě od mlýna [10]



Obr. 16 Konec dopravy PP drtě (1) [10]



Obr. 17 Konec dopravy PP drtě (2) [10]



Obr. 18 Žok s PP drtí [10]



Obr. 19 Dávkovací místo PP drtě do výroby [10]

5 PROBLÉMY PŘI RECYKLACI PP ODPADU

5.1.1 Přimíchání jiného plastového odpadu

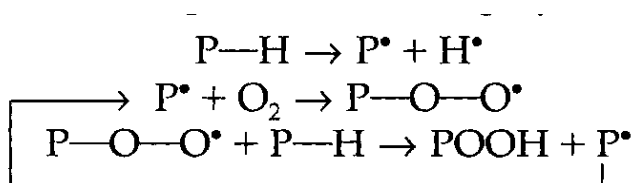
Jak již bylo zmíněno v kapitole 4.4.2 jedním z největších problémů při recyklaci PP odpadu je přimíchání jiného plastového odpadu do zpracování. Tento problém vyvstává u všech druhů recyklace PP. Možným řešením podle mého názoru je rozdělení mletého odpadu na základě rozdílné hustoty a poté rozbor této směsi, zda je opravdu složena z požadovaného polymeru.

5.1.2 Degradace

Ale u recyklace staršího PP odpadu, již použitého nastává stejný problém jako u všech homogenních polymerů, a to je rozklad (degradace) polymeru. U PP se projevuje rychlý a jednoduchý rozklad již během života (fotooxidaci) a během recyklačního procesu. Za hlavní charakteristiku PP považujeme jeho nestálost. Dá se říci, že strukturu PP a jeho morfologii docela rychle ovlivňují vlastnosti jako teplota, mechanické zatížení a ultrafialové záření. Největším problémem při rozkladu PP je ztráta pružnosti a rázové houževnatosti. Musíme, ale také vzít v úvahu další příznaky ztráty vlastností jako změna barvy a ztráta dalších estetických vlastností. [9]

Degradace PP materiálu je společnou vlastností pro všechny polymerní materiály. Ovšem u PP je degradace velmi rychlá díky přítomnosti terciárního uhlíku v řetězci. Je zde zřejmý vliv fotooxidantů a termomechanických vlivů. [9]

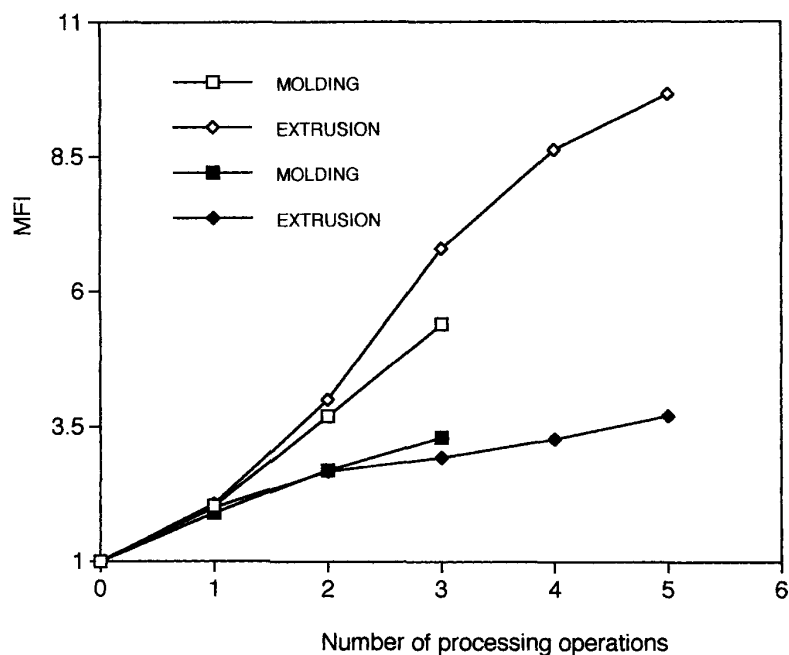
Degradace PP můžeme charakterizovat sérií reakcí podobných níže uvedenému obr. 20. Je zde znázorněn rozklad charakteristický pro oxidační degradaci polyolefinů:



Obr. 20 Oxidační degradace polyolefinů (série reakcí) [9]

Obr. 20 nám vysvětluje, alespoň kvantitativně, rozklad polyolefinů. V případě polymerů se reakce na vnější vlivy – teplota, ultrafialové záření, mechanická zátěž a další, projevují specificky dle typu zátěže. [9]

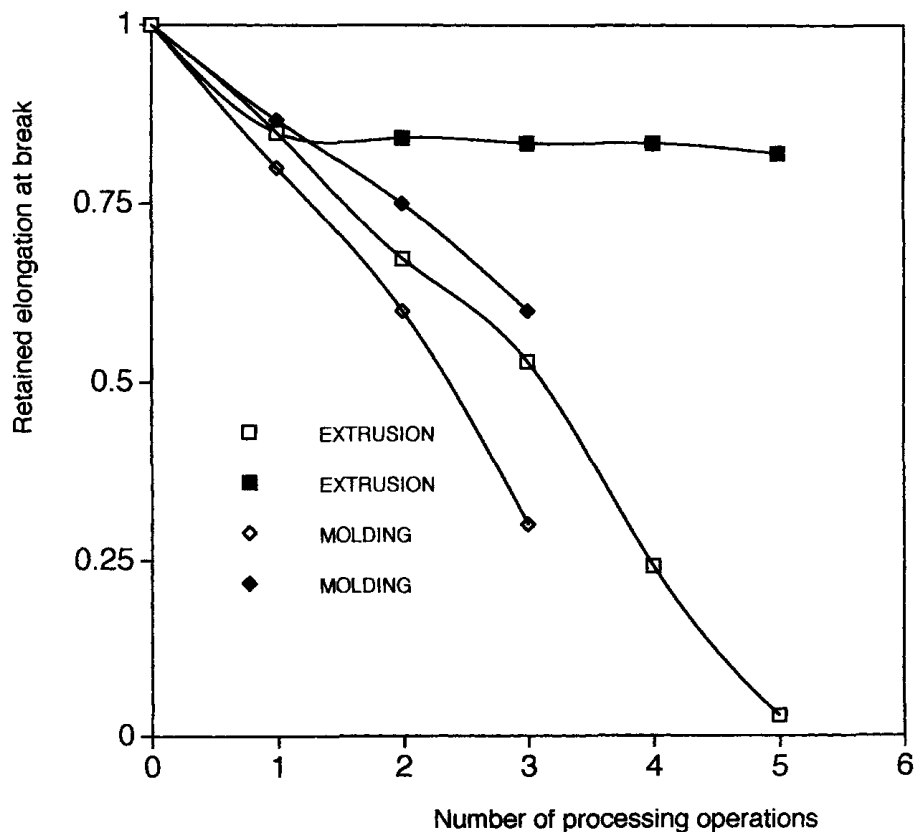
Při oxidačním degradaci můžeme objevit zajímavé prvky, které jsou lokalizovány na povrchu materiálu. Mimo tyto prvky je zde také termální a termo-mechanická oxidace, které probíhá a zasahuje do hloubky materiálu. Proces degradace materiálu je závislý na mnoha faktorech, zejména pak na typu a síle vnější (externí) námahy. Dále pak také na specifických molekulárních a morfologických charakteristikách samotného polymeru (molekulová váha, krystalinika, a další). Katalyzátorem rychlejší degradace jsou oxidační skupiny, které se tvoří během oxidačního procesu. Největším efektem při rozpadu PP je ztráta molekulové váhy, změna v molekulové distribuci a ve vytváření oxidačních skupin. Následkem těchto strukturálních procesů je morfologická změna PP. Touto molekulovou a strukturální změnou PP jsou silně narušeny vlastnosti PP (rheologické, mechanické a další). [9]



Obr. 21 Závislost relativní MFI na počtu recyklačních kroků pro jednotlivé procesní operace (MFI – index toku taveniny; Number of processing operations – počet provedených zkoušek; molding – vstřikování; extrusion – vytlačování); Jsou znázorněny vzorky lišící se molekulovou váhou (prázdné značky), plněné a s různou molekulovou váhou (plně značky). [9]

V obr. 21 jsou znázorněny MFI (index toku taveniny) pro oba postupy jak vstřikování, tak vytlačování. Relativní index toku taveniny je bezrozměrný, protože byl vypočten dělením indexu toku taveniny po každé zkoušce originálním indexem toku taveniny čistého PP. Pod bodem 0 na vodorovné souřadnici se skrývá čistý PP, pod bodem 1 po první zkoušce, pod bodem 2 po druhé zkoušce, atd..[9]

Dále na obr. 21 vidíme, že MFI dramaticky roste pro oba vzorky, což souvisí s dramatickým úbytkem v molekulární váze řetězovým štěpením během zkoušek. Oba (vzorky bez plnění) se chovají kvalitativně podobně, ale pro vzorek s vyšší molekulovou váhou (M_w) (extrusion – vytlačovaný) je navýšení MFI markantnější. Navýšení může být dvojího původu. Buď materiál prošel těžší mechanickou námahou vzhledem k vyšší viskozitě vzorku, nebo byl materiál zatížen těžším výrobním procesem během původního vytlačování. Snížená viskozita recyklátů nám nedovoluje, aby se mohl tento recyklát použít ve stejném výrobním procesu jako čistý (nedotčený) PP. Například v průmyslu se používá recyklovaný (vytlačovaný) PP na vstřikované odlitky. [9]



Obr. 22 Závislost protažení při přetržení na počtu provedených zkoušek (Retained elongation at break – udržená průtažnost; Number of processing operations – počet provedených zkoušek; molding – vstřikování; extrusion – vytlačování). Jsou znázorněny vzorky lišící se molekulovou vahou (prázdné značky), obohacené a s různou molekulovou vahou (plné značky). [9]

V obr. 22 je znázorněno protažení při přetržení vůči počtu provedených zkoušek. Jak je zřetelné z obrázku, tak se průtažnost dramaticky snižuje už po prvním testu a nadále se snižuje s každou další zkouškou. Např. houževnatý PP s vysokou molekulární vahou začíná být velmi křehký. [9]

Tento problém by se dle mého názoru dal řešit mícháním recyklátu PP s antioxidanty. Dobrým řešením jsou z kapitoly 3.1 a 4.2 určité modifikátory a kompatibilizátory. Tyto látky pomáhají modifikovat směs PP zvýšit užité vlastnosti konečného produktu nebo přimíchávat další polymerní látky do recyklátu PP a zlepšovat tak vlastnosti konečného produktu.

5.1.3 Stabilizátory a plniva

Jak už bylo řečeno v kapitole 5.1.1, nastává dramatické snížení vlastností recyklovaného PP nejen během životnosti, ale hlavně během výrobního procesu. Jestliže chceme tento proces zvrátit a prodloužit mechanické vlastnosti i po několika procesech musíme přidat stabilizátory směsi. [9]

V obr. 21 a 22 je pro obohacené materiály ukázán index toku taveniny a průtažnost. Do těchto obohacených směsí byl přidán stabilizátor v množství 0,3 wt. % (hmotnostní procent) před každou další zkouškou. Jako stabilizátor byl do směsi přidáván fosforitan (obchodní názvy – Irganox B900 od CIBA nebo Sandostab P-EPQ od Sandoz). Změna MFI a průtažnost je v těchto materiálech dramaticky snížena a materiál se chová podobně jako čistý PP. Ještě jednou je nutno zdůraznit, že stabilizátor byl přidán před každou další zkouškou. [9]

Jestliže přidáme anorganické nebo nárazové polymerní modifikátory můžeme zlepšit některé vlastnosti recyklovaných PP. Vlastnosti recyklovaného PP zvyšují přísady anorganického plniva (slída, plavená křída, sklo a dřevní vlákno). Toto anorganické plnivo zvyšuje modul pružnosti, rozměrovou stálost a tepelný odpor a zároveň snižují průtažnost. Většinou se recyklovaný PP používá na vstříkované odlitky do forem. Vzhledem k tomuto procesu nám anorganická plniva snižující průtažnost nehrajou příliš velkou roli. Níže uvedena tab. 5, která nám udává hodnoty modulu pružnosti (GPa) a průtažnosti (%). Jsou zde uvedeny hodnoty pro anorganická plniva – bez přísady (none), skleněná vlákna (glass fibers), křemičitan vápenatý (wollastonite), plavená křída (calcium carbonate), dřevní vlákna (wood fibers). [9]

Tab. 5 Hodnoty modulu pružnosti (modulus) a průtažnosti (elongation at break) z recyklovaného PP přidáním různých přísad (přísady tvoří 35 wt. %) [9]

Filler	Modulus (GPa)	Elongation at break (%)
None	0.8	150
Glass fibers	2.6	11
Wollastonite	1.3	35
Calcium carbonate	1.1	40
Wood fibers	1.3	12

6 OBCHOD A APLIKACE RECYKLOVANÉHO PP

Jak již bylo uvedeno v kapitole 4.3 zdrojem recyklovaného PP je vlastní výroba a vykupované odpady dle zákona. V tomto případě slouží k výrobě technických desek z recyklovaného PP. [10]

Hlavními zdroji recyklovaného PP jsou obalové fólie (filmy), speciálně biaxiálně orientované fólie, ale také vícevrstvé fólie. Dále jak již bylo také dříve zmíněno v kapitole 4.2 recyklovaný PP z obalů auto-baterií. [9, 8]

Často se nachází PP také jako kopolymer (smíchaný s jinými polymery), v plastovém odpadu spotřebního zboží. Po vytrídění a odstranění polymerů s vyšší měrnou hustotou jako polyethylentereftalát (PET) a polyvinylchlorid (PVC), potom se nehomogenní PP recykluje smíchaný s polyethylenovým základem, v této soustavě tvoří PP jen malou součást. Při recyklaci homogenního PP (musí roztřídit, umýt a rozemlít) se materiál roztaví a vytlačí do kuliček. [9]

Jak již bylo uvedeno v kapitole 5, snížená molekulová váha a s tím i snížená viskozita, nedovoluje použití recyklovaného PP stejně jako čistý polypropylen. Z tohoto důvodu je obchodní využití recyklovaného PP hlavně na vystřikované plastové výrobky, které jsou vyráběny vystřikováním do forem. [9]

Nepodařilo se mi najít prameny, ze kterých bych zjistil data o recyklovaném PPv ČR a Evropě. Ale je známo, že 20.000 t/rok recyklovaného PP se získává z vyhozených autobaterií. Tento recyklovaný PP se znovu zpracuje na obal nových autobaterií. [9]

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá možnostmi recyklace polypropylenu.

Zhodnocení použitých metod recyklace PP: mechanická recyklace, recyklace na výchozí produkt, tepelná recyklace, recyklace xerografických tonerů, recyklace z praxe. V tuto chvíli se nejvíce PP odpadu zpracovává technologií: mechanická recyklace. Tuto technologii provozuje firma Hoechst a Röchling Engineering Plastics, s.r.o. Jedná se o mletí získaného PP plastového odpadu a smíchání s dalšími stabilizátory, poté opět roztaveno, uvedeno do oběhu jako technické desky v případě firmy Röchling Engineering Plastics, s.r.o. nebo jako granulát v případě firmy Hoechst.

Hlavní možností recyklace je právě PP recyklovaný z použitých autobaterií. U této jediné recyklace je známo množství plastu PP za rok. Další data jsou známa jen jako množství plastového odpadu celkově. Po recyklaci se opět vrací do oběhu jako obal autobaterií.

Další alternativní metody tj. tepelná recyklace a obnova energie. Tyto metody jsou dle pramenů nejvíce provozovány v Japonsku. Jedná se o přeměnu PP plastového odpadu na energii. Velmi dobrá metoda recyklace, která stojí za bližší zkoumání. Získané prameny neposkytly více informací k této metodě.

Určitě je zajímavá také myšlenka, že je potřeba již před výrobou daného plastového výrobku vyřešit jeho recyklaci po použití. Tato oblast je velmi dobře vyřešena v automobilovém průmyslu, v případě automobilky VOLVO.

Nepodařilo se získat žádné jiné prameny o situaci v ČR. Je těžké hodnotit a jak si stojí v rámci recyklace Česká Republika. Nedokáží příliš hodnotit situaci o recyklaci PP plastového odpadu.

Určitě by bylo zajímavé zhodnotit uvedené metody recyklace PP s odstupem času. Opět se vrátit k tomuto tématu a zjistit, zda byly objeveny další metody jak PP plastový odpad recyklovat a co to přináší za výhody a nevýhody.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] K. Stoklasa, *Makromolekulární chemie II*, UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, skriptum
- [2] J. Mleziva, J. Šňupárek, *POLYMERY výroba, struktura, vlastnosti*, 2. vydání, Sobotáles, 2000, ISBN 80-8592072-7
- [3] V. Ducháček, *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 1. vydání, VŠCHT Praha, 2006, ISBN 80-7080-617-6, 80-7080-241-3
- [4] Ch. A. Harper, *Handbook of Plastics, Elastomers & Composites*, 4th Edition McGraw-Hill, 2002, ISBN 978-0-07-138476-6, ELECTRONIC ISBN 978-1-60119-495-4
- [5] C. Maier, T. Calafut, *Polypropylene – The Definitive User's Guide and Databook*, William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1998, ISBN 978-1-884207-58-7
- [6] J. Kizlink, *NAKLÁDÁNÍ S ODPADY*, 1. vydání, Fakulta chemická VUT v Brně, ISBN 970-80-214-3348-9
- [7] J. S. Oh, Y. H., Song, M. H. Cho, *ANTEC 1997 Plastics: Plastics Saving Planet Earth*, Volume 3: Special Areas, Society of Plastics Engineers, ISBN 978-1-56676-553-4, ELECTRONIC ISBN 978-1-59124-553-7
- [8] H. Tang, Ch. L. Beatty, *ANTEC 2001 Plastics: The Lone Star*, Volume 3: Special Areas, Society of Plastics Engineers, ISBN 978-1-58716-098-1
- [9] J. Karger-Kocsis, *Polypropylene – An A-Z Reference*, Springer – Verlag, ISBN 978-0-412-80200-3
- [10] Interní materiály firmy Röchling Engineering Plastics, s.r.o.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP	Polypropylen
CO ₂	Oxid uhličitý
CO	Oxid uhelnatý
Mpa	Megapascal
Ti	Titan
Al	Hliník
NaOH	Hydroxid sodný
EPM	Ethylen propylenový kaučuk
PE	Polyethylen
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
PS	Polystyren
ABS	Akrylonitril/butadien/styren
B/B	Bumper back beam – ohromný zadní paprsek
GMT	Glass-Mat Reinforced Thermoplastics – vyztužená skleněná rohož
GF	Glass fiber – skleněné vlákno
SGF	Short glass fiber – krátké skleněné vlákno
LGF	Long glass fiber – dlouhé skleněné vlákno
BT	Black toner – černý toner
POE	Polyolefins elastomer
SEM	Mikroskopické skenování elektronů
kV	Kilovolt
REP	Röchling Engineering Plastics, s.r.o.
M _w	Molekulová hmotnost
wt. %	Hmotnostní procenta

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Schematická jednotka PP [1]	8
Obr. 2 Stereometrická struktura PP: a) izotaktický, b) syndiotaktický, c) ataktický [2]	9
Obr. 3 Výroba polypropylenu (licence firmy Amoco)	13
Obr. 4 Zdroje polypropylénu v USA v roce 1988	16
Obr. 5 Recyklace plastových odpadů v roce 1994	18
Obr. 6 Možnosti recyklace plastového odpadu	19
Obr. 7 Snímky SEM bez FPOE	26
Obr. 8 SEM mikrosnímky směsi PP/BT dohromady s funkčním polyolefinem eleastomer (FPOE)	27
Obr. 9 Hoechstův výrobní proces	29
Obr. 10 Drcení velkých odřezků	32
Obr. 11 Pracovník drtící velké odřezky	32
Obr. 12 Gilotiny zpracovávající PP pás na odřezky	33
Obr. 13 Doprava malých odřezků od gilotin do mlýna	33
Obr. 14 Vstup do velkého mlýna a následná doprava drtě	34
Obr. 15 Doprava drtě od mlýna	34
Obr. 16 Konec dopravy PP drtě (1)	35
Obr. 17 Konec dopravy PP drtě (2)	35
Obr. 18 Žok s PP drtí	36
Obr. 19 Dávkovací místo PP drtě do výroby	36
Obr. 20 Oxidační degradace polyolefinů (série reakcí)	37
Obr. 21 Závislost relativní MFI na počtu recyklačních kroků pro jednotlivé procesní Operace	38
Obr. 22 Závislost protažení při přetržení na počtu provedených zkoušek	39

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Vlastnosti stereochemický struktur PP	10
Tab. 2 Fyzikální vlastnosti PP	12
Tab. 4 Spotřeba PP na jednotlivé aplikace	15
Tab. 5 Hodnoty modulu pružnosti a protažení	41