

Možnosti zpracování odpadů z plněných polymerů

Petr Mrázek

Bakalářská práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Petr Mrázek
Osobní číslo: T12222
Studijní program: B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Chemie a technologie materiálů
Forma studia: kombinovaná

Téma práce: Možnosti zpracování odpadů z plněných polymerů

Zásady pro vypracování:

Student vypracuje literární rešerši na dané téma, na základě zjištěných skutečností vybere různé typy plněných polymerů, popíše způsoby jejich recyklace a možnosti jejich opětovného použití. Součástí práce může být i nastínění výhod či nevýhod používání recyklovaných plněných polymerů.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁLEK. Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití.

Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7

KUŘITKA, Ivo, Petr SLOBODIAN a Nabanita SAHA. Recyklace a zneškodňování tuhých

odpadů. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2006, 98 s. ISBN 80-7318-490-7

Další zdroje z impaktovaných zahraničních časopisů a dle požadavků vedoucího práce

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Alice Tesaříková Svobodová

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

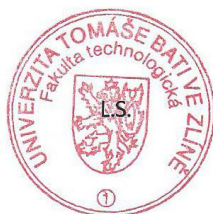
16. ledna 2015

Termín odevzdání bakalářské práce:

25. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá recyklací plněných polymerních materiálů. Nejprve jsou popsány nejčastěji plněné polymerní materiály. Jedná se o polyolefiny, polyvinylchlorid a polyamidy. Dále je čtenář seznámen s jednotlivými typy plniv, jejich vlastnostmi a použitím. Následující kapitola se zabývá samotnou recyklací, jsou zde popsány jednotlivé typy zpracování odpadu. Poslední kapitola ukazuje možnosti aplikace plastových recyklátů a závěrem jsou zhodnoceny problémy při recyklaci plněných plastů.

Klíčová slova:

Regranulát, ekologie, recyklace plastového odpadu, plniva do polymerů, polyolefiny, polyvinylchlorid a polyamidy.

ABSTRACT

This thesis deals with recycling filled polymeric materials. In the first are described the most filled polymeric materials. These are polyolefins, polyvinyl chloride and polyamids. Afterwards the reader is familiar with the different types of fillers, their properties and use. The following chapter deals with recycling itself and describes the different types processing of waste. The last chapter shows the application possibilities of recycled plastics and conclusions are reviewed problems in the recycling of filled plastics.

Keywords:

Regranulate, ecology, recycling of plastic waste, fillers in polymers, polyolefins, polyvinyl chloride and polyamids.

Tímto bych chtěl poděkovat své vedoucí Ing. Alici Tesaříkové Svobodové za vedení a odborné rady při vypracování bakalářské práce, dále firmě JELÍNEK-TRADING spol. s r.o. za ochotně poskytnuté informace a rodině za podporu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
1 POLYMERY	10
1.1 POLYOLEFINY	11
1.1.1 Polyetylen (PE).....	11
1.1.1.1 Kopolymery etylenu	14
1.1.2 Polypropylen (PP)	16
1.1.3 Polybuten-1 (PB-1)	18
1.1.4 Poly-4-metyl-1-penten (PMP)	18
1.2 POLYVINYLCHLORID (PVC)	18
1.3 POLYAMIDY (PA)	20
1.3.1 Alifatické polyamidy	20
1.3.2 Aromatické polyamidy (polyarylamidy)	22
2 PLNIVA	24
2.1 SKLENĚNÁ VLÁKNA	26
2.2 UHLIČITAN VÁPENATÝ.....	26
2.3 SAZE.....	27
2.4 OXID TITANIČITÝ	28
2.5 OXID ZINEČNATÝ.....	29
2.6 KAOLIN	29
2.7 MONTMORILLONIT	29
2.8 VERMIKULIT	30
3 RECYKLACE	31
3.1 METODY RECYKLACE PLASTŮ	32
3.1.1 Fyzikální recyklace.....	34
3.1.2 Chemická recyklace	39
3.1.2.1 Depolymerace	39
3.1.2.2 Parciální oxidace.....	40
3.1.2.3 Tepelné, katalytické a hydrokrakování	40
3.1.3 Energetická recyklace.....	41
3.2 RECYKLACE TERMOPLASTICKÝCH KOMPOZITŮ	42
3.3 PROBLEMATIKA VSTŘIKOVÁNÍ RECYKLOVANÝCH TERMOPLASTŮ	44
4 VYUŽITÍ PLASTOVÝCH RECYKLÁTŮ	47
ZÁVĚR	52
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	54
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	61
SEZNAM OBRÁZKŮ	63

ÚVOD

Dnešní moderní svět si stěží dovedeme představit bez plastů. Stále více nahrazují tradiční materiály jako dřevo, sklo nebo kov. Mají své uplatnění v leteckém, automobilovém, elektronickém a elektrotechnickém průmyslu, v medicíně, ve stavebnictví i v jiných průmyslových odvětvích. Největší využití ovšem nalézají plasty jako obaly pro potraviny a nápoje, a právě tady je jejich životnost velmi krátká a brzy se stávají odpadem. Velké množství plastového odpadu, zejména z méně vyspělých zemí se dostává do řek a dále do moří a oceánů, kde mohou skončit v útrokách mořských živočichů. V České republice končí většina plastového odpadu na skládkách, což je nejhorší možný způsob nakládání s odpadem. Polymerní materiály je možné recyklovat a není tedy nutné jejich umístění na skládky, kde už nejsou dále využity a jenom zatěžují životní prostředí. Z použitého plastového odpadu lze vyrobit např. dopravní značky, sněhové zábrany, výbavu odpočívadel a parkovišť jako jsou stoly nebo lavice, popelnice, protihlukové bariéry, palety, zatravnovací dlažby, kompostery, fólie, pásy a další výrobky. Jako výchozí surovina pro výrobu plastů většinou slouží ropa a zemní plyn, které patří mezi neobnovitelné přírodní zdroje a pokud by došlo k jejich vyčerpání, dnešní svět založený na jejich využití by se pravděpodobně zhroutil. Je tedy velmi důležité, aby každý jedinec přistupoval co nejohleduplněji k životnímu prostředí a uvědomil si, že je také stejně jako všichni ostatní odpovědný za jeho současný stav.

1 POLYMERY

Obecně je termín „polymer“ používán pro makromolekulární látky obsahující atomy uhlíku, vodíku, kyslíku, často také dusíku, chlóru a dalších prvků. Polymery mají specifické vlastnosti dané tím, že se jedná o molekuly s vysokou molární hmotností. Výchozí látky, ze kterých jsou polymery tvořeny, se nazývají monomery. Slovo polymer znamená mnoho částí, tedy pravidelně se opakujících základních stavebních jednotek – monomerů. Výrobky z polymerů se nachází většinou v tuhém stavu, ale v závislosti na fyzikálních podmínkách mohou být ve stavu plastickém, což umožňuje jejich zpracování na určitý výrobek [1].

Polymery se dělí podle technických vlastností na elastomery a plastomery. Podle závislosti jejich vlastností na teplotě, dělíme polymery na termoplasty a reaktoplasty [1, 2, 4].

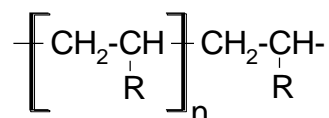
Elastomery jsou vysoce elastické polymery, které se dají vratně deformovat použitím poměrně malé síly. Největší skupinou elastomerů jsou kaučuky, ze kterých se vyrábějí pryže.

Plastomery jsou běžně tuhé, tvrdé a většinou křehké. Při zvýšené teplotě se stanou plastickými a dají se zpracovat na konkrétní tvar. Když je přechod ze stavu plastického do tuhého vratný, nazýváme je termoplasty, pokud se jedná o děj nevratný, tak hovoříme o reaktoplastech [1, 2].

Skutečnost, že se polymery skládají z makromolekulárních řetězců, byla zpočátku pouze hypotéza, kterou vyslovil Hermann Staudinger. V roce 1937 pak Paul John Flory, americký chemik vysvětlil polykondenzační mechanismus vzniku polymerů. Roku 1953 byl fakt, že se polymery skládají z makromolekul, definitivně přijat. Polymery se vyskytují mimo jiné i v živé přírodě, jsou to např. polysacharidy nebo bílkoviny, obecně je nazýváme biopolymery. Od počátku minulého století se průmyslově vyrábí polymery syntetické [2].

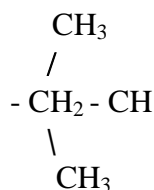
1.1 Polyolefiny

Jedná se o chemicky nejjednodušší polymery, jejichž monomery jsou 1 – alkeny a α – olefiny, tj. uhlovodíky s jednou dvojnou vazbou. Mezi nejvýznamnější patří homopolymery a kopolymery etylenu a propylenu, polybuten – 1 a poly – 4 – metyl – 1 – penten. Spotřeba polyolefinů je největší ze všech polymerů díky nízké ceně, dobré zpracovatelnosti a výhodným užitným vlastnostem. Řetězce polyolefinů jsou tvořeny pouze dvěma prvky: uhlíkem a vodíkem. Polyolefiny se často plní sazemi, čímž se zvyšuje jejich odolnost proti ultrafialovému záření. Struktura polyolefinů je převážně lineární se symetrickými makromolekulami a polymery jsou semikrystalické [3, 4, 7].



Obr. 1 – Obecný strukturální vzorec polyolefinů [4].

R na obr. 1 značí u polyetylenu vodík, u polypropylenu skupinu CH₃, polybutenu – 1 skupinu C₂H₅ a u poly – 4 – metyl – 1 – pentenu skupinu:



1.1.1 Polyetylen (PE)

PE je pravděpodobně nejčastěji používaným polymerem v každodenním životě. Jedná se o polymer, který se používá např. k výrobě sáčků na potraviny, šamponových lahví, dětských hraček, a dokonce i neprůstředních vest. PE byl objeven v roce 1933 Reginaldem Gibsonem a Ericem Fawcettem, pracovníky britského průmyslového gigantu Imperial Chemical Industries. I když je to více, než 80 let od doby kdy byl poprvé vyroben, je to stále velmi slibný a univerzální materiál, který nabízí vysoké užitné vlastnosti ve srovnání s jinými polymery a materiály, jako sklo, kov nebo papír [4, 8].

Vysokomolekulární homopolymer etylenu plastových vlastností byl vyroben roku 1935 polymerací etylenu v plynné fázi při tlaku 100 až 200 MPa a teplotě 150 až 400 °C za přítomnosti malého množství kyslíku jako iniciátoru. Beztlaká polymerace etylenu, objevená Karlem Zieglerem roku 1955 za podpory katalyzátorů vyrobených z alkylderivátů hliníku a

chloridu titaničitého a její průmyslová aplikace, na které má zásluhy zejména Giulio Natta, patří k nejvýraznějším úspěchům v oboru chemie polymerů [3].

LDPE – nízkohustotní polyetylen

LDPE je polotuhý, průsvitný materiál, a byl vyvinut jako první z PE. Používá se hlavně při běžných teplotách. Mezi jeho vlastnosti patří houževnatost, pružnost, odolnost vůči chemikáliím a povětrnostním vlivům, a nízká nasákavost. Je snadno zpracovatelný běžnými technologiemi, levný a odolný vůči organickým rozpouštědlům při pokojové teplotě. LDPE je odolný proti korozi a svou nízkou hustotou poskytuje minimální propustnost pro vlhkost. Je to vynikající materiál, pokud odolnost proti korozi je důležitým faktorem při aplikacích, ale naopak tuhost, teplotní odolnost a konstrukční pevnost nejsou žádoucí [3, 8].

Vyrábí se za vysokého tlaku radikálovou polymerací při teplotě 200 °C iniciací organickými peroxidy v reaktoru – vznikající polymer stéká do separátoru, kde se monomer odděluje a je vracen zpět do reakce. Polymer je vytlačován ve formě taveniny, poté se granuluje, míchá s antioxidantem a opět granuluje. Ve druhém stupni míchání jsou přidávány pigmenty a další přísady.

Hmotnostní molární hmotnost (M_w) je obvykle mezi 30 000 až 300 000 g/mol. Teplota skelného přechodu (T_g) je - 100 °C. Teplota tání (T_m) se pohybuje od 105 do 115 °C [4].

LDPE je lehký a tvarovatelný, má vysokou rázovou odolnost a vynikající elektrické vlastnosti. Dlouhé postranní větve molekul produkují více amorfnní polymer s nižším bodem tání a vyšší čistotou ve srovnání s LLDPE. LDPE se liší od LLDPE horšími fyzikálními vlastnostmi, jako je pevnost v tahu, proražení a odolnost proti přetržení a prodloužení. LDPE má ovšem velmi dobré tokové vlastnosti a vynikající odolnost vůči chemikáliím. Je flexibilní a tuhý při nízkých teplotách, transparentní v tenkých filmech a je odolný proti korozi pod napětím. UV – stabilizovaný LDPE se používá v zemědělství, stavebnictví a na obalové fólie. Nevýhody LDPE jsou nízká pevnost, tuhost a teplota použití, hořlavost, špatná odolnost vůči UV záření, vysoká propustnost plynů a citlivost na popraskání. V současnosti je nahrazován LLDPE. Hlavním trhem pro LDPE jsou průhledné výrobky jako tašky, pekařské fólie a textilní a papírové přebaly [4, 8].

HDPE – vysokohustotní polyetylen

HDPE je mnohem tužší a tvrdší než nízkohustotní materiály s M_w pod 300000 g/mol. Má čtyřikrát větší pevnost v tahu než LDPE, a vysokou pevnost v tlaku. Vysoká M_w HDPE v

kombinaci s velmi nízkým koeficientem tření poskytuje otěruvzdorný produkt. HDPE má výjimečnou rázovou odolnost, vynikající zpracovatelnost a samomazné vlastnosti, které si ponechává i při extrémně nízkých teplotách. Je odolný proti popraskání a také vůči působení žíravín (s výjimkou silných oxidačních kyselin při zvýšených teplotách). Vlhkost a voda (včetně slané), nemají žádný vliv na HDPE. Oproti LDPE je pevnější a tužší, ale jeho rázová houževnatost je horší při nízkých teplotách. Je také náchylnější na deformace vzhledem k vyšší krystalinitě a má také vyšší smrštění než LDPE [4, 8].

HDPE se vyrábí iontovou polymerací pomocí ZN či Phillipsových katalyzátorů, např. $TiCl_3+Et_3Al$, při teplotě 75 až 240 °C a nízkém tlaku. M_w je 100 000 – 200 000 g/mol. T_g má hodnotu - 120 °C, T_m 125 až 136 °C. HDPE má dobré tokové vlastnosti, ale horší než LDPE. Použití na výrobky denní spotřeby, trubky, desky, velkoobjemové nádoby, fólie, orientované pásy, pytle atd. [4].

LLDPE – lineární nízkohustotní polyetylen

Nižší hustota LDPE vzhledem k HDPE je způsobena tím, že molekuly LDPE mají rozvětvenější hlavní řetězec. To zabraňuje molekulám, aby se dostali blíže k sobě. Lineární PE má větší boční větve než LDPE, ale poměrně krátké. To zlepšuje pevnost a tuhost tohoto materiálu oproti LDPE, jakož i odolnost proti přetržení při zachování vynikající nízkoteplotní houževnatosti LDPE. Velmi krátké a řídké větve LLDPE vznikají kopolymerací roubováním. Komonomerem bývá α – olefin, nejčastěji 1 – buten, který se přidává v 5 až 12 hmotnostních %. Účelem kopolymerace jsou lepší tokové vlastnosti a tím zpracovatelnost, přičemž se mechanické vlastnosti změní jen minimálně. T_m je 125 °C. Lineární PE se ukázal zvláště vhodný typ polymeru pro rotomoulding a je široce používán pro všechny typy nádrží, dále na kontejnery, násypky, zásobníky atd. Zlepšené zpracovatelské vlastnosti umožňují např. výrobu tenkých fólií a také zlepšení odolnosti proti tvorbě trhlin pod napětím [5, 6, 8].

UHMWPE – polyetylen s ultravysokou molární hmotností

UHMWPE je lineární homopolymer vyrobený polymerací ethylenu v přítomnosti vysoce reaktivního organotitanátového katalyzátoru. UHMWPE byl poprvé syntetizován Karlem Zieglerem v roce 1950 a vyráběn je od roku 1955. Strukturálně je podobný HDPE, lišící se délkou řetězců. M_w je 10 až 100 krát větší než u HDPE. UHMWPE má nízkou hmotnost (jednu osminu hmotnosti měkké oceli) a vysokou pevnost v tahu. Má nejlepší rázovou

houževnatost i při teplotě - 30 °C a odolnost proti otěru ze všech polymerů. Také má vysokou odolnost vůči chemikáliím. UHMWPE má T_m v rozmezí 125 až 135 °C. Nevýhodou je, že jej nelze zpracovat pomocí běžných technologií, je tedy nutné zpracování spékáním, lisováním či obráběním. Má uplatnění jako materiál na kluzná kloubová ložiska, technické aplikace, umělý led, strojírenské součásti atd. [5, 8].

Plniva pro PE

Jako plnivo do LDPE, LLDPE a HDPE se používá například uhličitán vápenatý (CaCO_3). Částice jsou středně velké (2 až 3 μm) a jsou použity samostatně, nebo nastavují pigmenty, zvláště oxid titaničitý a saze. Plnivo je zastoupeno asi 70 hmot. %, v pigmentovaných produktech se používá k ředění podle potřeby, většinou 10 až 20 hmot. %, ale koncentráty mohou mít 10 % pigmentu a 60 % CaCO_3 . Plniva ovlivňují vlastnosti fólií. V LLDPE fóliích mletý CaCO_3 zvyšuje rychlost ochlazování, zlepšuje potiskovatelnost, disperzi pigmentu, snižuje koeficient tření a působí také jako antiblokovací činidlo. Některé minerály se používají pro jejich požadované specifické vlastnosti. Kaolín (velikost částic 2 až 5 μm) se používá v 5 až 10 hmot. % ke snížení protažení, zmenšení prokluzu, jako antiblokovací přísada a dodává tepelné bariérové účinky. Další minerály se používají jako antiblokovací prostředky. Mastek, oxid křemičitý, hlinitokřemičitany, zeolity a kalcinovaný kaolin jsou používány v 0,1 až 1 hmot. % podle soudržnosti a teplot použití. Povrch, tvar, čistota a index lomu minerálu určují blokování, tření, jasnost, zákal a barvu filmu. Hlavní použití vápenatého jílu je v zemědělských fóliích. Pro svou houževnatost je LLDPE žádaný ve strojírenském a automobilovém průmyslu, kde se jeho tuhost zvyšuje plnivem [10].

Další používaná plniva: hliník, síran barnatý a vápenatý, křemelina, feromagnetický prášek, skleněná vlákna a kuličky, mleté gumy z pneumatik, duté silikáty, hydrotalcit, lignin, hydroxid hořečnatý, mramor, slída, niklové vlákna, červené bláto, písek, oxid křemičitý, škrob, supravodiče, wollastonit, dřevěná moučka a křemičitan zirkoničitý [11].

1.1.1.1 Kopolymery etylenu

Kopolymer etylenu s vinylacetátem (EVA)

EVA kopolymery jsou průzračné, pružné a měkké materiály s vysokou pevností v tahu, které se používají především v obalovém průmyslu a adhezních aplikacích. Kopolymery EVA získaly nízkoteplotní pružnost (při - 70 °C) ve srovnání s LDPE, dobrou chemickou

odolnost, vysoké třecí koeficienty, odolnost proti povětrnostním vlivům, tvorbě trhlin a lze je vysoce plnit. Je možné dosáhnout podobné flexibility jako u měkčeného polyvinylchloridu (PVC), ale bez problémů s migracemi změkčovadel. Nevýhodou je nižší chemická odolnost oproti LDPE, horší odolnost proti creepu. EVA kopolymery se vyrábí radikálovou kopolymerací blokovou nebo roztokovou při teplotě 180 – 250 °C a tlaku 140 Mpa. Použití na opláštění kabelů a topných vedení, stavební těsnění, profily pro venkovní použití a jiné aplikace [4, 8].

Kopolymer etylenu s kyselinou akrylovou a metakrylovou (EAA)

Kopolymerací etylenu a kyseliny akrylové lze dosáhnout jedinečné polymerní struktury s výrazně zesílenou molekulární strukturou. Vzniká tak velmi tvrdý polymer, který i při relativně nízké M_w může být zesíťovaný, což zlepšuje houževnatost. Objemné karboxylové skupiny inhibují schopnost polymeru krystalizovat, a to zlepšuje optickou jasnost a snižuje bod tání a měknutí. Kopolymery se vyrábí radikálovou kopolymerací za vysokého tlaku. Komonomer se přidává v obsahu od 1 do 11 %, přičemž karboxylové skupiny se částečně neutralizují oxidem hořečnatým nebo zinečnatým. V kopolymeru vznikají vodíkové můstky, čímž dochází ke zlepšení mechanických vlastností, při teplotách 290 až 300 °C, při kterých se kopolymer zpracovává, zanikají. Obsahuje elektricky neutrální i ionizované jednotky, jde tedy o ionomer který je elastický, málo rozpustný, olejovzdorný, má dobré bariérové vlastnosti a díky iontům je pokovovatelný. Lépe se potiskuje, protože má dobrou adhezi k jiným materiálům. Uplatňuje se při výrobě láhví, bariérových fólií, flakonů na kosmetiku pro svou vysokou transparentnost a lesk aj. [3, 4, 5, 9].

Etylen propylenové elastomery (EPM a EPDM)

Jedná se o užitečné elastomery s širokým rozsahem teplot použití a odolností vůči některým kapalinám, což způsobuje problémy většině jiných elastomerů. Hlavním omezením je naprostý nedostatek odolnosti proti kapalným uhlovodíkům, což je důsledkem snadného nabotnění a poškození v případě, že přijdou do styku s minerálním olejem nebo tukem. EPDM poskytuje nejlepší odolnost proti horké vodě, páře a fosfátosteru hydraulické kapaliny, jako je Skydrol. Materiál je široce používán pro těsnění v parních a teplovodních systémech, leteckých hydraulických systémech používající Skydrol, další hydraulické systémy využívající fosfátový ester, a brzdové systémy používající kapaliny na bázi glykolu. Lze jej použít u syntetických esterových maziv pro nízkoteplotní aplikace, např. kompresory led-

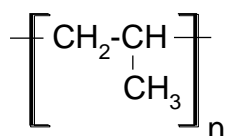
niček. Omezením ve vysokoteplotních aplikacích je stárnutí na vzduchu. Kopolymery se vyrábí roztokovou polymerací za použití ZN katalyzátorů. Komonomerem je propylen (EPM) a propylen s přídavkem 3 až 5% dienu (EPDM). Elastomery mají amorfni strukturu a lze je vysoce plnit [5, 12].

1.1.2 Polypropylen (PP)

PP je druhý nejvýznamnější polyolefin. Izotaktický PP má nejnižší hustotu z hlavních plastů. Má krystalickou T_m 165 °C. Výroba začala roku 1950 po objevu ZN katalyzátorů. PP byl vyráběn zpočátku v suspenzi, kde se nechal reagovat v přítomnosti katalyzátoru v rozpouštědle za vzniku směsi krystalického a amorfního polymeru. Nevýhodami byla nutná úprava katalyzátoru alkoholem pro deaktivaci a extrakci a nežádoucí ataktický podíl se musel odstraňovat. Později bylo rozpouštědlo nahrazeno kapalným PP, a také byla zlepšena účinnost katalyzátorů, což umožnilo zavádění nových postupů a technologií. Stereoregulární PP lze získat různými katalyzátory, které podporují pravidelné vkládání monomerů do rostoucího řetězce. Stereoregulární povaha je dána polohou methylových (CH_3) postranních skupin podél hlavního řetězce. Existují 3 různé typy s odlišnou prostorovou strukturou a odlišnými vlastnostmi: izotaktický, syndiotaktický a ataktický PP.

Dvě hlavní formy PP:

- Krystalický - izotaktický PP (iPP), všechny CH_3 skupiny umístěné na stejné straně hlavního řetězce.
- Amorfní - ataktický PP, CH_3 skupiny jsou náhodně rozděleny podél řetězce [13].



Obr. 2 – Strukturální vzorec PP [4].

Dnes se vyrábí podobně jako LDPE iontovou komplexně koordinační polymerací za přítomnosti ZN katalyzátorů srážecí, blokovou, nebo v plynné fázi při teplotě 50 až 70 °C a tlaku 0,7 až 1,0 Mpa. Oproti lineárnímu PE má vyšší teplotu měknutí, nižší hustotu, je méně odolný proti mrazu, oxidaci a povětrnosti, má větší pevnost, tvrdost, odolnost proti oděru a menší propustnost pro plyny a páry, a lepší odolnost vůči chemikáliím při vyšších teplotách. T_g je -10 °C. PP je dloužitelný na vlákna díky dobrým tokovým vlastnostem. Nevý-

hodou je křehkost pod bodem mrazu. Používá se na výrobu konstrukcí, obalů, trubek, fólií, desek, profilů aj. [3, 5].

Plniva pro PP

Jak již bylo zmíněno, PP ztrácí houževnatost při 0 °C. Pro zlepšení této vlastnosti lze použít různé typy kopolymerů, např. s etylenem. Tyto kopolymery lze plnit kaučukovými částicemi, skleněnými vlákny (GF) nebo minerálními plnivými. GF patří k nejpoužívanějším plnivům v PP kompozitech. Mají průměr 2,5 až 24 mikrónů. Vyrábí se ze skloviny typu E, nebo S, která je až o 70 % pevnější. Obsah vláken je nejčastěji 30 až 40 %. Do 40 % roste pevnost a rázová houževnatost, zatímco modul pružnosti se zvyšuje i při vyšším obsahu. Dále se používají skleněné kuličky o obsahu 10 až 50 %, velikosti 6 až 8 μm. Zlepšují rázovou houževnatost, pevnost v ohybu, tvrdost a snižují anizotropii smrštění. Talek neboli křemičitan hořečnatý je nejčastěji používaným plnivem. Je to měkké minerální plnivo lamelární struktury. Snižuje cenu kompozitů, zvyšuje pevnost v tahu, rozměrovou stabilitu, chemickou a tepelnou odolnost, ale ne tak výrazně, jako skleněná vlákna. Nejběžnější je obsah 20, někdy až 60 %. CaCO₃ je další významné minerální částicové plnivo. Jsou používány dva typy: přírodní a syntetické s vyšší čistotou, bělostí, a také užší distribucí velikosti částic. Výhodou CaCO₃ je jeho nízká cena, netoxičnost, dobrá dispergovatelnost a nízký obsah vlhkosti. Nanoplňiva jsou plniva s rozměry v řádech nanometrů. Velikost nanočástic plniva je blízká velikosti molekuly matrice, což zajistí velmi těsné spojení matrice a plniva. K nanoplňivům se řadí minerální jíly, uhlíková nanovlákna a nanotrubičky. Nejznámějším z jílu je aluminosilikátový minerál montmorillonit (MMT). Běžný obsah nanoplňiva je od 3 do 7 %. Nanočástice zlepšují mechanické vlastnosti matrice a mohou snižovat množství plniv v kompozitech a snižovat tím jejich hmotnost. Plně nahradí částicová plniva i retardéry hoření. Zlepšují nepropustnost, odolnost vůči chemikáliím a navlhavost, povrch výstřiků i jejich lesk. Díky nanoplňivům se zlepší materiálové vlastnosti více než u běžných minerálních plniv. Například se zvýší rozměrová stabilita, modul pružnosti, tepelná odolnost, nepropustnost a odolnost proti poškrábání [14].

Další používaná plniva: hliníkové vločky, oxid antimonitý, síran barnatý, uhličitan bismutitý, síran vápenatý, saze, jíly, popílek, skleněné vločky, hydromagnezit huntit, hydrotalcit, hydroxid hořečnatý, kovové prášky (hliník, železo, nikl), slída, fenolické mikrokuličky, polyalkylen–tereftalátová vlákna, hlinitokřemičitan draselný a hořečnatý, červený fosfor,

sepiolit, oxid křemičitý, karbid křemíku, stříbrný prášek, ocelové vlákno, wollastonit, dřevěná vlákna a moučka a boritan zinečnatý [11].

1.1.3 Polybuten – 1 (PB – 1)

PB – 1 byl poprvé syntetizován v roce 1954. Existuje ve dvou izomerních formách podle pozice dvojnásobné vazby v monomeru. Pokud je mezi prvním a druhým atomem uhlíku v lineární molekule buten – 1, název je polybuten – 1. Když je monomerní molekula rozvětvená, nazývá se polyisobutylen (PIB). PB – 1 se získává stereospecifickou polymerací butenu – 1 pomocí ZN katalyzátorů k produkci lineárního, vysokomolekulárního, izotaktického polymeru. PB – 1 kombinuje vlastnosti polyolefinů s některými charakteristikami technických polymerů. Princip výroby je obdobný jako u PP. Oproti lineárnímu PE má desetinásobně větší M_w , která PB – 1 dodává odolnost proti korozi pod napětím a creepu. Za běžné teploty je houževnatější než PP a díky použitelnosti při teplotách nad 90 °C je vhodný pro výrobu teplovodních trubek. Používá se hlavně na výrobu trubek, fólií a pytlů [3, 5, 13].

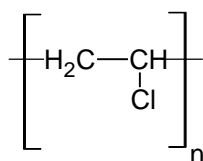
1.1.4 Poly – 4 – metyl – 1 – penten (PMP)

PMP je lehký, funkční polymer, který má jedinečnou kombinaci fyzikálních vlastností a charakteristik díky odlišné molekulární struktuře, která zahrnuje objemný postranní řetězec. PMP má mnoho vlastností vyplývajících z tradičních polyolefinů, jako jsou vynikající elektroizolační a hydrofobní vlastnosti. Navíc vyniká nízkou dielektricitou, vynikající průhledností, transparentností, propustností pro plyny a tepelnou a chemickou odolností. Lze jej použít např. na výrobu vysokofrekvenčních filmů, papírových povlaků a pečících krabic, nádobí do mikrovlnné trouby, potravinářských obalů, jako jsou plynopropustné balíčky na ovoce a zeleninu. Výroba je stejná jako u PP. PMP je sice krystalický, ale je velmi transparentní, protože indexy lomu světla jsou podobné jak u amorfni, tak i u krystalické fáze. Dá se použít krátkodobě při teplotě až do 150 °C. Nevýhodou je křehkost pod 40 °C, náchylnost k fotooxidaci, vysoká propustnost pro plyny a vysoká cena. Hustota krystalické fáze PMP je nezvykle nižší než hustota fáze amorfni [5, 7].

1.2 Polyvinylchlorid (PVC)

PVC se vyrábí radikálovou polymerací vinylchloridu a je to téměř amorfni polymer. Je nestabilní při působení tepla a světla díky chlorovodíku, který se odštěpuje od konce řetěz-

ce tzv. zipovým mechanismem. Pro zpracování je tedy nutné použití stabilizátorů. Maziva, pomocné látky a změkčovadla pronikají strukturou polymeru při tzv. želatinaci. PVC se používá ve velmi široké škále aplikací, jedná se o třetí nejpoužívanější plast na světě. V poslední době došlo k silnému odporu veřejnosti proti PVC z důvodu obsahu chlóru a možnosti vzniku chlorovaných organických sloučenin známých jako dioxiny, a to vedlo k některým změnám v použití plniv [10].



Obr. 3 – Strukturní vzorec PVC [4].

PVC se vyrábí emulzní, suspenzní nebo blokovou polymerací. Emulzně vzniká 10 – 15 % produkce. Suspenzně se dosahuje vyšší čistoty a vyrábí se tak 75 až 80 % produkce. Probíhá v reaktorech, kde je monomer suspendován ve vodě ochranným koloidem za iniciace organickými peroxidy. Teplota při polymeraci je 45 až 75 °C a trvá 8 – 14 hodin při výtěžnosti 75 až 90 %. Blokově se dosahuje nejvyšší čistoty a produkce je 10 % [2].

K charakterizaci PVC se používá tzv. *K* – hodnota závisící na tvaru a velikosti makromolekul a je lineárně závislá na M_w . Neměkčený typ má hodnotu *K* 55 až 65, měkčený typ má hodnotu *K* 70 až 80. PVC má velmi dobrou chemickou odolnost, nízkou propustnost, dobré elektroizolační vlastnosti a je samozhášivý. Nevýhodou je malá tepelná stabilita. Měkčení zlepšuje zpracovatelnost, ale snižuje mechanické vlastnosti [2, 6].

Při zpracování tvrdého typu PVC, známého pod názvem novodur, se nepoužívají změkčovadla, jenom stabilizátory, maziva a modifikátory, a má využití na výrobu tvrdých výrobků jako jsou trubky, profily, desky, duté výrobky atd. U měkčeného typu PVC, známého pod označením novoplast, se změkčovadla používají, a má využití na výrobu polotuhých až elastických výrobků jako jsou fólie, nádoby, hračky, ochranné rukavice, pleny, elektroizolace, podlahoviny, koženky, tapety, těsnění apod. [3, 6].

Plniva pro PVC

CaCO_3 se používá prakticky ve všech aplikacích měkčeného typu PVC. U kabelů se plnivo potahuje stearátem pro lepší tok prášku. Hlavní typ má vysokou čistotu až 98% CaCO_3 , dobrou bělost, střední velikost částic 2 až 3 μm a malé množství hrubých částic větších než

10 μm . Vlastnosti CaCO_3 mají malý vliv na mechanické a elektrické vlastnosti PVC. Izolační hmoty se plní 40 až 70 díly na sto dílů polymeru (dsp) a úroveň plniva, plastifikátoru a maziva se používá k ovlivnění vlastností povrchu kabelů. Hrubý CaCO_3 s průměrnou velikostí částic přibližně 15 μm , je hlavním plnivem pro PVC podlahy. Používá se plnění 200 až 450 dsp.

CaCO_3 je nejvíce používaným plnivem i u tvrdého PVC. Množství jsou obvykle nižší, v rozmezí 3 až 30 dsp. Pro trubky a potrubí se používají většinou velikosti částic 1 až 3 μm , zejména ke snížení nákladů. Jemnější stupně také působí jako modifikátor houževnatosti a zpracování. U okenních profilů se přidává TiO_2 pro bělost, světelnou a tepelnou stabilitu v úrovni 4 až 5 dsp. Stearátém potažené ultrajemné (0,7 až 0,8 μm) částice vyrobené z křídly, vápence a bílého mramoru jsou nejčastěji používané. Hladiny plniv pro okenní a jiné profily se zvýšily na 5 až 15 dsp s limitujícími faktory jako je studená rázová pevnost, lesk a pevnost svárů. Trh PVC fólií klesá pod tlakem na životní prostředí a použití plniv se rovněž snižuje. Kaoliny a jiné silikátové minerály se používají jako antiblokovací látky, bez dopadu na barvu a transparentnost filmu [10].

Další používaná plniva: hliníková vlákna, hydroxid hlinitý, oxid antimonitý, saze, uhlíková vlákna, jíl, hydroxid hořečnatý, montmorillonit, písek, oxid křemičitý, mastek, oxid titaničitý a dřevěná vlákna [11].

1.3 Polyamidy (PA)

Tyto polymery se podle typu řetězců dělí na polyamidy alifatické a aromatické.

1.3.1 Alifatické polyamidy

Nylon je obecný název pro rodinu konstrukčních termoplastů s dlouhým řetězcem. Příslušníci nylonové rodiny mají opakující se amidovou skupinu ($-\text{CO}-\text{NH}-$) nedílnou součástí hlavního řetězce a jsou pojmenovány podle počtu atomů uhlíku v monomeru. Tam, kde jsou dva monomery, polymer bude nést v názvu dvě čísla (např. nylon 6/6). Typy komerčních nylonů: nylon 4, nylon 6, nylon 6/6, nylon 6/10, nylon 6/12, nylon 11 a nylon 12. Nylonové fólie poskytují bariéru pro kyslík, chuť a aroma. Směs nylonů může poskytnout nejlepší řešení pro konkrétní aplikace. PA byl nový koncept v plastech z několika důvodů. Relativně vysoká provozní teplota, kombinace houževnatosti, tuhosti a odolnosti proti odě-

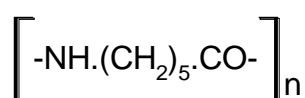
ru jsou zvláště vhodné pro mechanická ložiska a převodové aplikace. PA ukázal, jak může být termoplast tvrdý i tuhý, a mít v některých případech lepší výkon než kovy [13, 15].

Skupina CONH se střídá v řetězci s metylenovou (CH_2). PA mají H – můstky mezi CONH skupinami, jejichž počet velmi ovlivňuje mechanické vlastnosti. Jsou vhodné na výrobu vláken. Jednotlivé typy se mimo jiné liší nasákavostí, kterou ovlivňuje koncentrace CONH skupin. Díky nasákavosti a polárnímu charakteru nevznikají u PA elektrostatické náboje. Polarita umožňuje používání velkého množství plniv, jako jsou např. skleněná vlákna, křída nebo talek. Všechny typy odolávají olejům, pohonným látkám, mnoha typům rozpouštědel a roztokům alkálií, ale neodolávají kyselinám. Oproti jiným termoplastům mají PA relativně nízkou tavnou viskozitu. Výroba probíhá třemi různými postupy: polykondenzací diaminů s dikarboxylovými kyselinami nebo jejich dichloridy, ϵ – aminokarboxylových kyselin, nebo polymerací cyklických laktamů [3, 5, 6].

Polyamid 6 (PA6)

O PA6 je v plastovém průmyslu zvláštní zájem. PA6 založený na kaprolaktamu byl k dispozici v Evropě v roce 1946. Společnost Allied Chemical Company představila PA6 ve Spojených státech pro výrobu vláken v roce 1954. T_m 228 °C je nižší než u PA66 [13].

PA 6 se vyrábí dvěma způsoby. Při hydrolytické polykondenzaci nejprve dojde k otevření laktamu vodou za vzniku kyseliny aminokapronové a poté k polykondenzaci kyseliny při současném odštěpování vody. PA6 je použitelný od - 30 °C do 100 °C, houževnatý, navlhavý nejvíce z PA, odolný vůči oděru, rozpustný ve fenolech, kyselině mravenčí a koncentrované kyselině octové. Neodolává však anorganickým kyselinám a oxidačním činidlům. Použití zejména na výrobu vláken, nebo jako konstrukční materiál. Alkalická polykondenzace probíhá při teplotách nad 150 °C a trvá 2 až 30 minut. Laktam se roztaví, přidá se katalyzátor a aktivátor, směs se zhomogenizuje, vysuší vakuem a umístí do formy. Teplota se blíží ke 210 °C a produkt se může smrštit až o 12 %. Obsah nízkomolekulárního podílu je pod 2 %. Vlastnosti lze upravovat plněním skelnými vlákny s podílem 6 až 60 %. Použití na pouzdra kluzných ložisek, ozubená kola, řemenice apod. [3, 4].



Obr. 4 – Strukturní vzorec PA6 [4].

Polyamid 66 (PA66)

Firma DuPont představila PA66 v roce 1938 jako vlákno a jako tvarovací hmotu v roce 1941. PA66 je připraven polykondenzací hexamethyldiaminu a kyseliny adipové a má krystalickou T_m 269 °C. Krystalinita a polarita molekuly umožňuje dipólovou asociaci, která dodá vlastnosti obvykle spojené s mnohem vyšší M_w amorfních polymerů. Při své T_m by se polymer zhroutil na poměrně nízkoviskózní kapalinu podobně jako parafin. Tento faktor vedl ke komplikacím při zpracování, protože bylo nutné velmi přesné monitorování teploty a tlaku k zabránění rychlého přechodu do taveniny [13].



Obr. 5 – Strukturální vzorec PA66 [4].

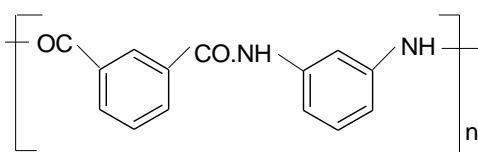
V 1. stupni výroby dojde ke smíchání alkoholických roztoků monomerů. Ve 2. Stupni probíhá polykondenzace v 60% vodném roztoku za přídavku 0,2 – 0,5% kyseliny octové zahříváním v autoklávu bez přístupu kyslíku. Při 220 – 230 °C a tlaku 1,7 MPa se pára odpoustí, autokláv se vyhřívá na 270 – 280 °C a po následném snížení tlaku se odstraní zbytky vody. Poté se tavenina vytlačuje z reaktoru za přispění dusíku ve formě pásku, který je granulován. Výhodami oproti PA6 jsou vyšší T_m i pevnost a menší navlhavost, ale zejména nepřítomnost volného monomeru. Používá se na obaly potravin i na výrobu vláken [3, 4].

1.3.2 Aromatické polyamidy (polyarylamidy)

Polyarylamidy se skládají z alifatických a aromatických stavebních bloků a zahrnují opakující se jednotky PA6 (polykaprolaktamu) a PA6T (Polyhexamethyltereftalamidu) [13].

Poly (m – fenyleneisofthalamid) – Nomex

Nomex zpomaluje hoření látky meta-aramidovou vzájemnou soudržností a používá se převážně na výrobu vojenských oděvů k zajištění ochrany před intenzivním teplem a ohněm.

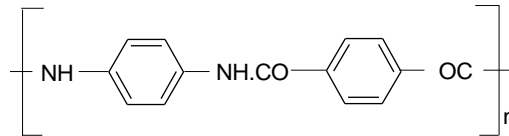


Obr. 6 – Strukturální vzorec nomexu [4].

Nomex má dobrou tepelnou stabilitu, netaví se a rozkládá mezi 370 až 430 °C [13, 16].

Poly (p – fenyltereftalamid) – Kevlar

Nomex se často mísí s para-aramidovým kevlarom. Komerční směs nomex IIIA tvoří 93% nomex, 5% kevlar a 2% antistatické disipativní vlákno. Tyto oděvy jsou v podstatě nehořlavé, a mají extrémně dlouhou životnost [16].



Obr. 7 – Strukturní vzorec kevlaru [4].

Plniva pro PA

V aplikacích, ve kterých je požadována vysoká tuhost a tepelná odolnost se používají plněné PA. Tyto požadavky splňují skleněná vlákna a rovněž ostatní mechanické vlastnosti jsou dobré. Nicméně tyto vláknité kompozity trpí anizotropií vlastností díky orientaci vláken během zpracování, což znamená, že vlastnosti se liší v závislosti na směru, ve kterém se měří. Orientace vláken způsobuje nerovnoměrné smrštění, které může vést k nepředvídatelným deformacím, což není přijatelné v produktech vyžadujících dobrou rozměrovou stabilitu. Anizotropie a deformace jsou úměrné poměru stran plniva a lze je redukovat použitím skleněných kuliček. Vápenaté kaoliny mají nízkou anizotropii a při ošetření bifunkčním aminosilanem poskytují velmi dobré mechanické vlastnosti. Mastek a wollastonit je také používán pro vysokou tuhost, i když rázové vlastnosti jsou horší. Kvůli zlepšení interakce se silanem je vyvíjen kalcinovaný mastek. Minerály plněné PA jsou široce používány v automobilovém průmyslu na disky kol, světlomety, čerpadla, přívody vzduchu, dále v elektrotechnice, elektronice, při výrobě spotřebičů a spotřebního zboží. Minerální plniva se často kombinují se skleněnými vlákny [10].

Další používaná plniva: hliníkové vločky, oxid antimonitý, aramidová a uhlíková vlákna, skleněné kuličky, pokovované sklo, montmorillonit, uhlíkové nanotrubičky, poniklovaný grafit, stříbro, nerezová ocelová vlákna a borat zinečnatý [11].

2 PLNIVA

Při zpracování polymerů se přidávají určité látky k optimalizaci konkrétních vlastností polymerů, protože jen pomocí přísad může polymer splnit tyto specifické požadavky. Doplnění polymerů přísadami je zcela běžné.

Těmito přísadami mohou být:

- antimikrobiologické substance
- antistatika
- retardéry hoření
- plniva
- maziva / disperzní činidla / uvolňovací prostředky
- nukleační činidla
- stabilizátory
- nadouvadla
- plastifikátory

Většina technických plastových dílů musí mít vysokou mechanickou pevnost, někdy v kombinaci s odolností proti vysokým teplotám. Tento cíl splňují právě plniva. Koncentrace plniv se mění v rozmezí 5 až 60 %. Prvotním důvodem přidávání plniv do materiálu byla pravděpodobně honba za nižšími náklady. Nicméně snížení nákladů již není jediný, nebo dokonce nejdůležitější účel použití plniv při výrobě kompozitních materiálů. Plniva jsou dnes vyráběna sofistikovanými procesy. Četné způsoby povrchových úprav mění vlastnosti plniva. Jsou vyráběny různé typy nanoplňiv i plniv, které mají specifickou morfologii, jako to vyžadují vlastnosti materiálů, do kterých jsou začleněny. Vlastnosti plniva mohou být také přizpůsobeny syntézou plniva v přítomnosti jiných materiálů. Toho se využívá v lékařských aplikacích, kde se plnivo stává kompatibilní s okolím [11, 17].

Plnivy lze zlepšovat mechanické vlastnosti jako např. pevnost, odolnost proti oděru, houževnatost, tuhost, tepelnou odolnost, odolnost proti korozi, stárnutí, lze jimi měnit vzhled i cenu výrobku. Z termoplastů se plní zejména polyolefiny, podlahoviny z PVC a také PA, převážně vláknovými plnivami. Z částicových plniv se používají pro termoplasty tzv. světlá,

neboli anorganická plniva, zejména na základě CaCO_3 a křemičitanu hořečnatého (talek či mastek).

Pro klasifikaci podle užitečnosti v aplikacích, musí být zahrnuty nejdůležitější vlastnosti plniv, které ovlivňují výsledné vlastnosti materiálů. Osm nejdůležitějších vlastností jsou následující:

- velikost částic a distribuce
- poměr stran
- chemické složení povrchu
- mechanické vlastnosti částic
- elektrická a tepelná vodivost
- kvantitativní popis interakcí
- složení příměsí
- optické vlastnosti

Stávající údaje umožní klasifikovat materiály podle těchto vlastností, avšak osm skupin je příliš složité používat v praktických aplikacích, tak bude lepší, více než 80 skupin plniv pojmenovat na základě obecných názvů, které jsou odvozeny z chemického složení, způsobu přípravy, minerálního zdroje, tvaru částic, původu nebo struktury materiálu [3, 11].

Globální trh s plnivem se odhaduje mezi 5 a 10 miliony tun ročně, přičemž více než 90 % plniv je použito do kaučuků, PVC a polyolefinů. PE a PP se vyrábí v největším objemu, a jsou to také nejlevnější polymery. Přídavek běžného plniva, s výjimkou CaCO_3 , převážně zvyšuje materiálové náklady těchto polymerů. I v případě, kdy je hlavním cílem snížit náklady, přidáním plniva se mění téměř všechny vlastnosti polymeru. Z tohoto důvodu se nyní běžně používá termín „funkční plnivo“ pro zdůraznění, že plnivo změní polymer, přičemž jak výhody, tak přirozeně i nevýhody. Tvorba kvalitních kompozitů spočívá v nalezení rovnováhy mezi požadovanými vlastnostmi a nízkými náklady. Pokud je plnivo levnější než polymer, je cílem co nejvyšší objem plniva při zachování vlastností a zpracovatelnosti. Naopak, když je plnivo dražší, je snaha nalézt minimální množství plniva poskytující požadované vlastnosti [10].

2.1 Skleněná vlákna

V roce 1700 Réaumur zjistil, že sklo lze tkát do jemných vláken. Kolem roku 1800 byly vyrobeny luxusní brokáty tkaním skla s hedvábím, a na výstavě v Kolumbii v roce 1893 Edward Libbey z Toleda vystavil šaty, kravaty a stínítka lampiček tkané ze skleněného vlákna. Vědecký základ pro vývoj moderního výztužného skleněného vlákna pochází z práce pana Griffitha. V roce 1916 podal R. Kemp patent na plast vyztužený vlákny a roku 1934 začala průmyslová výroba tepelně – izolačních skleněných vláken (GF) v Newarku v USA. V dalších letech byla vyvíjena E-sklovina a roku 1951 si nechal patentovat allylsilanovou povrchovou úpravu R. Steinman [18, 19].

GF se vyrábějí dvěma způsoby: mletím a sekáním. Vlákna se melou kladivovým mlýnem, čímž se docílí relativně široké (ale konzistentní) distribuce délky. Sekaná vlákna se vyrábějí sekáním svazku na přesnou délku. Délka sekaných vláken je podstatně větší než u mletých vláken. V obou případech vlákna mohou nebo nemusí být povrchově nebo velikostně modifikována. Pokud je použita modifikace velikosti, je to pro konkrétní typ nebo typy polymerů. GF jsou využívána pro svou pevnost, vysoký Youngův modul pružnosti v tahu, dobrou tepelnou a chemickou odolnost, nehořlavost a elektrické vlastnosti. GF se využívají v kompozitech ve formě vyztužujícího nekonečného vlákna nebo stříže [11, 19].

2.2 Uhličitan vápenatý

Uhličitan vápenatý (CaCO_3) je široce rozšířeným plnivem. V minulosti se používal ke snížení nákladů, ale dnes je to materiál určený pro různé požadavky moderních produktů. Použití vápenců jako plniva do plastů a kaučuků stále roste. Existují tři rozdílné způsoby výroby CaCO_3 jako plniva do plastů: srážením, plavením přírodní křídly a mletím. Více než 90 % CaCO_3 se zpracovává mletím. Mlecí technologie byly vyvinuty pro reprodukovatelnost a získání požadované distribuce velikostí částic [11, 20].

Vápník je s 4,8 % pátou nejčastější elementární složkou v zemské kůře po kyslíku, křemíku, hliníku a železe. Je tak moc populární v praktických aplikacích, protože se nalézá v horninách a minerálech s vysokou koncentrací CaCO_3 . Odhadem asi 500.000.000 tun minerálů ročně je nesené řekami do moří, z toho asi 10 až 15 % jsou sedimentární horniny obsahující CaCO_3 . Mletá bílá mikronizovaná plniva jsou stále žádanější. Vyrábí se pomocí dvou způsobů: suchou (5 až 30 μm), a mokrou cestou (1,5 až 2,5 μm), modifikují se povrchově aktivními látkami ke zlepšení přilnavosti mezi plnivem a polymerem. Granulometrie

se dělí do dvou tříd: mikronizace – oblast 10 až 40 μm , a supermikronizace – oblast 0,1 až 4 μm . U různých druhů plastů se liší požadavky na granulometrii, jiné jsou pro tvrdý, měkčený PVC i pro polyolefiny [11, 20].

K dispozici jsou také speciální morfologické stupně CaCO_3 , které mohou měnit reologické vlastnosti materiálů. Kombinace částic a protažených částic vytváří zvláštní reologické efekty. Navíc jsou podlouhlé částice pokryty systémem mikrotrhlin, které přispívají k ne-newtonským reologickým vlastnostem. Vápenaté nanouhličitany ovlivňují řadu důležitých vlastností polymerů, včetně krystalizace, orientace řetězců, přilnavosti rozhraní, mechanické vlastnosti, variace tvrdosti povrchu kompozitů, odolnost otěru, houževnatost, reologické vlastnosti, tepelnou odolnost a hořlavost. To vše jsou klíčové vlastnosti mnoha výrobků, které ukazují, kolik důležitých vylepšení mohou přinést nanoplniva [11].

2.3 Saze

Saze, zpočátku používané jako barvivo v inkoustu, byly poprvé vyrobeny v Číně kolem roku 3000 před naším letopočtem a dovezeny do Japonska kolem roku 500 našeho letopočtu. Až teprve v posledních 50 letech má technologický vývoj sazí pro výrobu a zpracování kaučuků a polymerů za následek ohromné množství nejrůznějších produktů, jež známe dodnes. Strukturálně jsou saze podobné grafitu, který se skládá z velkých listů šestiúhelníkových prstenců tvořených atomy uhlíku, oddělených od sebe ve vzdálenosti 0,142 nm. Rozdíl mezi grafitem a sazemi je v uspořádání vrstev. Saze jsou zdaleka nejčastější plnivo pro kaučukové směsi a používají se už od doby před první světovou válkou. Ačkoli saze mohou být přidávány do kaučukových směsí kvůli snížení podílu dražší polymerní složky, častěji se přidávají z důvodu zlepšení fyzikálních vlastností (např. pevnost v tahu a pevnost při přetržení). Saze jsou velmi čistou formou uhlíku tvořenou velmi malými, většinou kulovitými částicemi, které se spojují do klastrů označovaných jako agregáty, které se mícháním směsí rozbíjejí na aglomeráty [11, 21].

Černá barva sazí absorbuje světelné záření, a tak saze plní i funkci UV absorbéru. Ročně se vyrobí asi 7,5 miliónu tun sazí. Jsou složeny zejména z amorfního a krystalického uhlíku. Pomocí moderních výrobních postupů lze vyrobit saze určené přímo pro konkrétní aplikaci. Vyrábí se nedokonalým spalováním organických látek v plynné fázi. Podle použitých surovin, přísad a výrobních podmínek vznikají saze různých typů. Většina vyrobených sazí

se používá při výrobě pneumatik, ale používají se i jako pigmenty, nebo také jako přísada do elektricky vodivých materiálů [22].

2.4 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý (TiO_2) je nejdůležitější bílý pigment používaný v plastikářském průmyslu. Má nejvyšší index lomu ze všech bílých pigmentů a dobrou chemickou stabilitu. Není toxický a má velmi dobrou dispergovatelnost a tepelnou stabilitu. K dispozici jsou dva komerčně používané typy: rutil a anatas. Rutil má vyšší kryvost a je podstatně méně fotokatalyticky aktivní než anatas. Má také mírně vyšší index lomu (2,70 oproti 2,55), díky čemuž lépe rozptyluje světlo. Rutil snadněji snáší i povrchové úpravy, má větší vaznost než anatas, který se používá hlavně v papírenství a do elastomerů a termoplastů. Oxid titaničitý má široké uplatnění v polymerních aplikacích. Má dlouhou tradici jako hlavní bílý pigment, ale přináší více polymernímu průmyslu, než jen bělost, nebo nepropustnost světla. TiO_2 je fotocitlivý materiál, jehož hodnota spočívá v interakci se světlem. Touto interakcí může být např. rozptyl světla, který má za následek neprůhlednost, nebo absorpci UV záření [23, 24].

Pigment se extrahuje ze surové rudy odstraněním nečistot, jako jsou oxidy železa. K dispozici jsou dva výrobní procesy:

- Síranový (46 % produkce, a klesající): vícestupňový mokrá chemický proces, dávkovací nebo kontinuální. TiO_2 se rozpustí v koncentrované kyselině sírové, proces je urychlován hydratovanou solí. Poté se kalcinuje k výrobě jedné ze dvou krystalických forem, anatasu a rutilu.
- Chloridový (54% produkce, a rostoucí): vysokoteplotní dvoufázový proces. Titanová ruda se nechává reagovat s koksem a chlorem za vzniku chloridu titaničitého. Vyčištěný chlorid titaničitý se potom nechá reagovat s kyslíkem za vzniku rutilu. Jedná se o moderní proces, považovaný za šetrnější k životnímu prostředí [23].

TiO_2 je široce používán, protože účinně rozptyluje viditelné světlo, čímž navozuje bělost a neprůhlednost plastového výrobku. Je chemicky inertní, nerozpustný v polymerech a tepelně stabilní za nejtvrdějších podmínek zpracování. Rutilové pigmenty jsou výhodnější než anatasové, protože rozptylují světlo efektivněji, také jsou stabilnější, a je menší pravděpodobnost, že se projeví jako katalyzátor k fotodegradaci [24].

2.5 Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý (ZnO), čínská běloba, nebo zinková běloba se připravuje oxidací čistého zinku, nebo pražením zinkové rudy (franklinitu) s uhlím a následnou oxidací vzduchem. ZnO je krystalický, bílý nebo nažloutlý prášek bez zápachu, nerozpustný ve vodě a alkoholu, rozpustný v kyselinách, uhličitanu amonném a alkalických hydroxidech. ZnO je nejstarší známá zinková ruda, je to fotochemicky aktivní látka, a má mnoho aplikací pro své fotochemické vlastnosti a chemickou reaktivitu. Tvoří bílé sulfidy zinku, čímž se předejde odbarvení výrobku. ZnO se používá jako plnivo a urychlovač či aktivátor do kaučuků a plastů. Používá se jako antiseptická přísada, absorbuje CO₂ ze vzduchu a má vysokou absorpci proti UV záření. Zvyšuje odolnost proti povětrnosti při použití s PP, podporuje tvrdost, nehořlavost a elektrickou vodivost polymerů a používá se v silikonech, polyesterech a polyolefinech [25].

2.6 Kaolin

Kaolin vznikl před 150 miliony lety. Jeho hlavní složkou je kaolinit, vyskytující se s křemičitany jako je slída, živec, křemen, nebo kovovými oxidy, jako je hematit a rutil. Používá se jako antiblokovací činidlo v PE a PET fóliích a jako infračervený absorbér v zemědělských fóliích. Kaolinem lze také upravit anizotropii částečně krystalických plastů, se skleněnými vlákny nebo bez nich. Nové kaoliny poskytují vynikající pevnost v tahu a odolnost proti přetržení, odolnost proti otěru u směsí, kde barva není důležitým faktorem. Také může být použit jako částečná náhrada sazí, kde poskytuje dobrou nákladovou efektivitu. K dispozici jsou také typy sloužící ke zlepšení tokových vlastností sklem vyztužených PA, vyztužení pneumatik, a k výraznému zlepšení nepropustnosti vzduchu. Mohou také produkovat profily s dobrým barvením, nulovým smrštěním a vysokým leskem, snížit hořlavost, vytvořit matný a ošetrzdorný povrch, nebo bránit blokování ve filmech [23].

2.7 Montmorillonit

Montmorillonit (MMT) je jíl podobný kaolinitu, ale liší se v jeho detailní struktuře. MMT jíl je hydratovaný silikátový minerál, jehož lamely jsou tvořeny osmibokým hliničitým listem sevřeným mezi dvěma čtyřbokými křemičitými listy, zatímco kaolinit má střídavé osmiboké hliničité listy a čtyřboký křemičitý list. MMT mohou absorbovat množství polárních organických kapalin, zejména aminy, ale ne uhlovodíky. Polymerní řetězce mohou

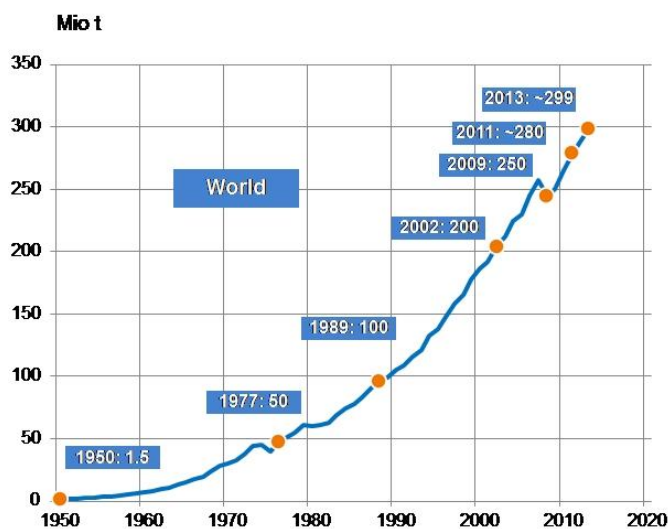
proniknout do křemičitanových mezivrstev modifikovaných organickými aminy a vést k interkalovaným strukturám. Rozsáhlé polymerní penetrace a silikátové delaminované listy mohou v některých případech rozptýlit silikátové destičky. Komerční MMT používané pro polymerní výztuže jsou obecně organické jíly obsahující komplexní organické aminy. Bio-nanokompozity sestávající z chitosanu a montmorillonitu často mírně zlepšují mechanické a jiné vlastnosti oproti čistému chitosanu. Zlepšení zahrnují vyšší modul v pevném i tekutém stavu, zvýšenou pevnost a tepelnou stabilitu, sníženou propustnost pro plyny a lepší biologickou rozložitelnost. Hlavním důvodem těchto zlepšení nanokompozitů je lepší mezifázová interakce mezi maticí a vrstevnatým silikátem v porovnání s tradičními mikrokompozity [25, 26].

2.8 Vermikulit

Vermikulit je hydratovaná slída s poměrem křemíku a hliníku 3:1. Intersticiální voda uvězněná mezi vrstvami křemíku (flogopit bohatý na hořčík, nebo biotit bohatý na železo) poskytuje vermikulit exfoliovaný, nebo expandovaný pomocí tepla či chemických látek jedinečných vlastností. Vermikulit je lehký, stlačitelný, absorpční, nehořlavý a inertní materiál s nízkou objemovou hustotou, vysokou schopností výměny kationtů a dobrými tepelně a zvukově izolačními vlastnostmi. Mělká podzemní ložiska vermikulitu se nacházejí na celém světě. V průmyslovém procesu výroby se vermikulitové vločky rychle zahřejí na teplotu téměř 1000 °C. Část vody je odstraněná a vytvářený tlak generuje vodní páry expandovaného (nebo exfoliovaného) vermikulitu a částice zvyšují objem 15 až 20 krát. Tento expanzní proces musí být přesně řízen, aby se dosáhlo požadované expanze, a udrželi vodoabsorbční vlastnosti. Při prodloužení doby ohřevu bude vermikulit absorbovat vodu jenom krátce. Různou dobou ohřevu lze produkovat různé stupně. Vermikulit a montmorillonit mají nejvyšší poměr stran (více než 300). Povlak známý jako Air-D-fense, obsahující expandovaný vermikulit, byl vyvíjen a používán při výrobě tenisových míčků. Rovněž nanokompozity jsou vyvíjeny s interkalovaným vermikulitem [11, 27].

3 RECYKLACE

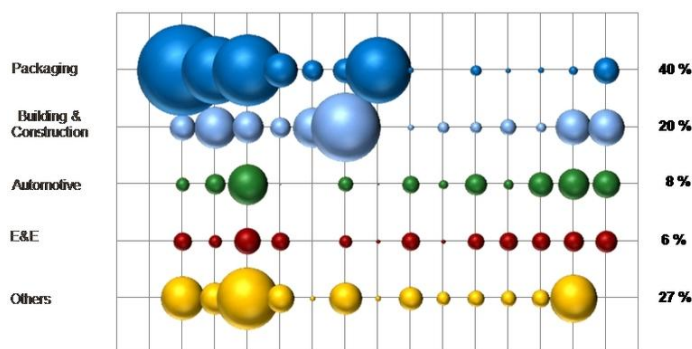
Recyklace je proces, při kterém dojde k využití energie a hmoty výrobku po skončení jeho životnosti. Nejvyšší ekonomický efekt zajistí recyklace materiálů s vysokým rozdílem energetických nároků na výrobu a na opětovné přepracování. Dostatečný rozdíl mezi energetickou spotřebou výroby panenského polymeru a zpracováním použitého materiálu jsou základním faktorem efektivního zhodnocení plastového odpadu. Tyto skutečnosti jsou komplikovány tím, že odpad většinou pochází z netříděného komunálního sběru a skládá se z velkého množství nemísitelných druhů polymerů. Obsah plastů v komunálním odpadu i celkový objem plastového odpadu neustále roste. Již v sedmdesátých letech minulého století se ukázalo, že hlavně u výrobků s krátkou životností je odolnost vůči vnějšímu prostředí nežádoucí, když se z výrobku stane odpad. Ve světové roční spotřebě komoditních plastů, která v roce 2006 činila téměř 200 milionů tun, byly nejvíce zastoupeny následující typy plastů: PE (32 %), PP (20 %), PVC (17 %), homopolymery a kopolymery styrenu (12 %), polyuretany (PUR) (6 %) a polyetylentereftalát (PET) (5 %). Zejména díky svým mechanickým a bariérovým vlastnostem, odolnosti vůči vodě a mikroorganismům, případně i transparentci, se staly neoddělitelnou součástí našeho života. Plastový odpad zejména z obalů potravin v České republice končí většinou na skládkách, kde může zůstat i desetiletí bez větších změn. Například hmotnostní pokles fólie z LDPE vlivem biologického prostředí je 0,35 hmotnostních % během 30 měsíců [3, 28].



Obr. 8 – Světová a evropská výroba plastů v období 1950 – 2013 [29].

V roce 1950 se ve světě vyrobilo a spotřebovalo 1,5 milionů tun plastů, zatímco v roce 2013 téměř 300 milionů tun, což znamená roční růst skoro 9 %. V roce 2013 byl růst 3,8 %

ve srovnání s rokem 2012 – viz obr. č. 8, Evropa zaznamenala růst spotřeby o 1,0 % a centrální Evropa 4,6 %. Pro rok 2020 se odhaduje celosvětová výroba plastů 400 milionů tun a pro rok 2050 přes 700 milionů tun. Krize zapříčinila, že Čína se dostala na první místo s 25% podílem ve světové výrobě plastů, zatímco Evropa sestoupila na místo druhé s 20 %. Plastikářský průmysl má 1,4 milionů zaměstnanců v 58190 firmách a podílí se 2,6 % na HDP v rámci EU-27 [29].



Obr. 9 – Spotřeba plastů pro obaly (Packaging) 40 %, stavebnictví (Building & Construction) 20 %, automobilový průmysl (Automotive) 8 %, elektroniku (E & E) 6 % a ostatní (Others) 27 % v roce 2013 [29].

Hlavní aplikační segmenty plastů v EU spolu s Norskem a Švýcarskem a schematickým znázorněním aplikací nejpoužívanějších typů plastů jsou na obr. č. 9. Z pohledu na životnost jde ze 40 % o dlouhodobé aplikace a z 60 % o aplikace krátkodobé [29].

Plasty dnes tvoří téměř 13 % komunálního odpadu, kdežto v roce 1960 tvořily necelé 1 % odpadu. Největší kategorii plastů tvoří nádoby a obaly (např. nealkoholických nápojů a šamponů), ale uplatňují se ve zboží dlouhodobé (spotřebiče, nábytek) a krátkodobé spotřeby (pleny, sáčky na odpadky, tašky, kelímky, kuchyňské zboží nebo zdravotnické prostředky). V roce 2011 bylo vyprodukováno 32 milionů tun plastových odpadů, což představuje 12,7 % z celkového komunálního odpadu. Ročně je spotřebováno asi 500 bilionů plastových sáčků po celém světě. Každou minutu je použito více než milion tašek [30].

3.1 Metody recyklace plastů

Podle druhu produktu získaného procesem recyklace a procenta zpětné ekonomické hodnoty lze rozdělit recyklační technologie na recyklaci primární – kdy jsou plastové odpady regenerovány do stejných nebo podobných typů výrobku ze kterých byly vytvořeny; sekun-

dární recyklaci – zpracování plastových odpadů do plastových výrobků s méně náročnými vlastnostmi; terciární recyklaci – regenerace chemikálií z odpadních plastů a kvartérní recyklaci – regenerace energie z odpadních plastů [31].

Primární recyklace se používá v případě, kdy je plastový odpad jednotný a nekontaminovaný. Jen termoplastový odpad může být přímo přepracován, buď samostatně, nebo častěji přidán k panenskému plasty v různých poměrech. Mezi hlavní problémy primární recyklace patří degradace materiálu, což vede ke ztrátě vlastností jako je vzhled, mechanická pevnost, chemická odolnost a zpracovatelnost. Kontaminace plastového odpadu a jeho vzájemné smíchání jsou dalšími problémy. Primární recyklace se široce provádí u zpracovatelů plastů, kde je považována spíše za minimalizaci odpadu než jeho recyklaci. Směsný plastový odpad je nutno zpracovat sekundární recyklací. K dispozici jsou různé techniky, mezi které patří přepracování taveniny homogenizací pomocí specializovaného vybavení, použití drcených plastových odpadů jako plnivo a separace do homogenních frakcí pro další zpracování, jako je částečná náhrada panenského materiálu a smíchání s jinými termoplasty použitím vhodných kompatibilizátorů. Při terciární recyklaci jsou odpady chemicky nebo tepelně rozloženy na původní monomery. Tepelné krakování nabízí životaschopnou alternativu využití směsných plastových odpadů bez dekontaminace. Při kvartérní recyklaci je obnoven energetický obsah plastového odpadu. Ve většině případů jsou plasty páleny ve směsi s jinými odpady. Spalování plastů vytváří řadu problémů a vyžaduje použití speciálně navržených spaloven [31].

Odpad vznikající při výrobě plastů (vadné výrobky, vtokové zbytky při vstřikování, ořezky desek a folií apod.) je nejčastěji zpracováván tzv. recyklací technologického odpadu, při které se rozdrtí, a poté může následovat regranulace. Drť nebo regranulát se běžně vrátí do výrobního procesu. Takovýto recyklát v množství 5 až 15 % by neměl významně ovlivnit vlastnosti koncového produktu [28].

Regranulace

Firma Jelínek – Trading s.r.o., která se zabývá recyklací, provádí dva typy regranulace:

- regranulace s praním (regranulace za mokra) – pro zpracování sběrových LDPE fólií,
- regranulace bez praní (regranulace za sucha) – pro zpracování technologických odpadů, hlavně netkaných textilií, fólií a vláken, většinou z PP, nebo PP/LDPE/PA.

Při zpracování odpadních LDPE fólií dojde nejprve k jejich podrcení na nožovém mlýnu, drť je pak vyprána, poté mechanicky odvodněna několika odstředivkami a dosušena horkým vzduchem. Vypraná a vysušená drť je shromážděna v zásobní síle, a poté se pásovým dopravníkem nebo pneumatickou dopravou převádí do šnekového vytlačovacího stroje, kde se roztaví, vzniklá tavenina je filtrována a granulována na granulačním zařízení (tzv. granulace do vody). Při zpracování čistého technologického odpadu je proces praní a sušení vynechán. Regranulát se dopraví do zásobního síla, kde se homogenizuje mícháním a plní do ventilových pytlů nebo vaků typu big-bag, a následně je použit na výrobu obalových fólií a pytlů na odpadky, anebo přímo k prodeji [32].

Recyklace použitých výrobků je komplikována tím, že polymer byl vystaven působení různých faktorů jako je teplo, UV záření nebo mechanické namáhání, čímž došlo k jeho stárnutí a degradaci. Také byl znečištěn a smíchán s jinými typy plastů [28].

Existují 3 základní typy recyklace: fyzikální, chemická a energetická.

3.1.1 Fyzikální recyklace

Fyzikální, neboli mechanická recyklace se týká procesů, které zahrnují tavení, drcení nebo granulaci odpadních plastů. Plasty musí být napřed roztríděny, většinou ručním způsobem. V současné době se zavádí technologie automatického třídění plastů pomocí různých technik jako je rentgenová fluorescence, infračervená spektroskopie, elektrostatické třídění a flotační metoda. Po roztrídění je plast roztaven a přímo tvarován do nové podoby, nebo rozdrcen na vločky a poté zpracován do granulí. Fyzikální recyklace je vhodná pro termoplasty a zakládá se na dodání tepelné a mechanické energie a různých přísad z cílem přetvoření odpadu na materiál podobných vlastností jako panenský polymer. Pokud recyklát nahradí v aplikacích panenský plast, lze očekávat ekonomickou výhodnost. Ekonomická rentabilita recyklace se snižuje s menším uplatněním recyklátu pro jeho nižší kvalitu, která silně závisí na povaze vstupní suroviny. Možnost získání kvalitního recyklátu klesá v řadě:

- typově tříděná surovina – plast označený obchodním názvem a kódem specifikace, např. MOSTEN 52 412,
- druhově tříděná surovina, např. LDPE, HDPE, PA6, PA66 apod.
- částečně tříděná surovina,
- netříděná surovina.

Hlavním zdrojem plastového odpadu jsou obaly a výrobky krátké životnosti z komunálního odpadu. Takový odpad je složen přibližně z 60 % z polyolefinů, dále obsahuje PS, PET a menší množství PVC a PA. Tento odpad patří mezi netříděnou surovinu a možnost recyklace je omezená. V současnosti většina recyklovaných plastů ve vyspělých zemích je tvořena průmyslovými odpady, tj. polymery, které zůstaly z výroby plastů. Recyklovat tyto odpady je poměrně jednoduché a ekonomicky nenáročné, protože jde o pravidelný a spolehlivý zdroj relativně nekontaminovaného materiálu. Tato surovina je typově nebo druhově tříděná [28, 30].

Pro zpracování směšného plastového odpadu je často využívána technologie down-cycling. Jde o míchání roztavené směsi různých plastů ve výkonném extruderu a následné vytlačování do formy. Tak lze snadno získat výrobky velkého objemu. Nevýhodou jsou horší mechanické vlastnosti recyklátu. Tento druh recyklace se hodí pro výrobu např. sloupků pro zpevnování svahů a břehů, zatravňovacích panelů, kabelových kanálů, přepravních palet a dalších výrobků s nízkými nároky na mechanické a estetické vlastnosti [28].

Kompatibilizace

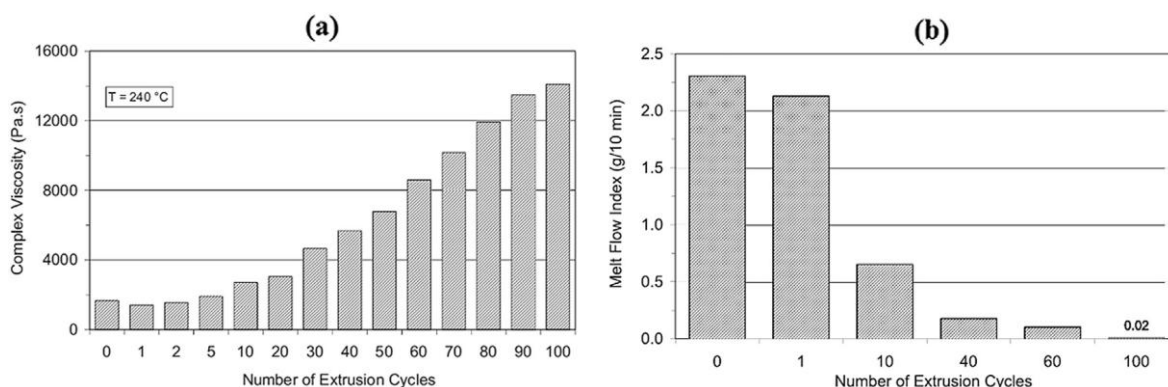
Obecně platí, že polymery jsou navzájem nemísitelné. Při tavení polymerní směsi je výsledkem oddělení fází, čímž vznikne doména jednoho polymeru v druhém. To vede ke špatným mechanickým vlastnostem. Proto existuje snaha najít lepší separační techniky s cílem vyhnout se tomuto problému, nebo použít kompatibilizátory, které sníží mezifázové napětí a podpoří menší domény disperzní fáze. Pro směsi PE a PVC se používá dibenzoylperoxid, který zlepšuje rázovou pevnost a způsobuje síťování. 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan se používá v malých dávkách pro směsi polymerů obsahujících PE, PP, PVC, PS a PET. Maleinanhidridem roubovaný PP ve směsi se styrenakrylonitrilglycidylmethakrylátem se používá pro kompatibilizaci směsi PP a ABS. Maleinanhidridem roubovaný recyklovaný PP se používá pro kompatibilizaci směsi PA6 a PP, což vede ke zlepšení rázové houževnatosti a pevnosti v tahu. Byly studovány i reaktivní systémy na bázi ozáření, nebo organické peroxidy [10, 25].

Klíčovým problémem recyklace plastových směsí je tedy jejich kompatibilizace. Použití kompatibilizátorů má však nevýhody spočívající zejména v jejich vysoké ceně, složité zpracovatelnosti a také omezení jen pro některé kombinace polymerů. Ze skladby směšných plastových odpadů z komunálních zdrojů vyplývá, že materiál s použitelnými vlast-

nostmi je možné získat jen kompatibilizací polyolefinické složky odpadu. Separace polyolefinické frakce je velmi snadná pomocí flotační metody, neboli odplavením vodou. Vhodnými aditivními kompatibilizátory kombinací polyolefinů mohou být blokové i statistické ethylenpropylenové kopolymery, byly rovněž zkoumány i reaktivní systémy založené na organických peroxidech nebo ozařování. Nejnovější způsob reaktivní kompatibilizace využívá radikálové reakce složek směsi polyolefinů a kapalných polybutadienů [28].

Mechanická recyklace polyetylenu

Vliv mechanické recyklace na reologické a tepelné vlastnosti LDPE studoval Pan Jin s kolektivem. Vzorke LDPE byly podrobeny stovkám vytlačovacích cyklů. Viskozita vzorků při malé zkušební frekvenci 0,628 rad/s znázorněná na obr. 10a se zvyšovala se zvyšujícím se počtem vytlačovacích cyklů. Toto zjištění bylo přičítáno zesíťování během procesu recyklace v důsledku přítomnosti reaktivních uhlíkových radikálů. Stejný trend byl pozorován u indexu toku taveniny (ITT), který se snižoval se zvyšujícím se počtem vytlačovacích cyklů (obr. 10b). Výsledky této práce ukazují, že zpracovatelnost LDPE je ovlivněna po čtyřiceti vytlačovacích cyklech. Pan Vallim s kolektivem zkoumal recyklovaný HDPE smíchaný s panenským PA6 pomocí dvoušnekového extruderu. Mechanické vlastnosti a tepelná stabilita směsi se zlepšila použitím PA6, což lze přisoudit snížení velikosti domén recyklovaného HDPE [33].



Obr. 10 – Viskozita (a) a ITT (b) LDPE v závislosti na vytlačovacích cyklech. Number of Extrusion Cycles (počet vytlačovacích cyklů), Melt Flow Index (index toku taveniny – ITT) [33].

Mechanická recyklace polypropylenu

Pan Aurrekoetxea a kolektiv se zabývali morfologií a vlastnostmi PP vzorků podrobených několika vstřikovacím cyklům. Viskozita taveniny se zpracováním snížila, což bylo přiči-

táno snížení molekulové hmotnosti. Recyklovaný PP vykazoval vyšší rychlost krystalizace, vyšší krystalinitu i rovnovážnou teplotu tání, než panenský PP. Youngův modul pružnosti a mez kluzu se zvyšuje s počtem vstřikovacích cyklů díky vyšší krystalinitě PP, zatímco snížení molární hmotnosti má za následek menší prodloužení při přetržení a lomovou houževnatost. Pan Phuong a kolektiv zkoumali recyklovatelnost PP vrstevnatých silikátových nanokompozitů za použití dvoušnekového extrudéru při různých teplotách v deseti cyklech. ITT se zvyšoval se zvyšujícím se počtem vytlačovacích cyklů, což bylo přisuzováno tepelné degradaci PP během vytlačování. Pevnost v tahu se snížila s počtem vytlačovacích cyklů, zatímco rázová houževnatost zůstávala konstantní. V další práci byl zkoumán vliv recyklace na tuhost PP kompozitů s rostlinnými vlákny připravených vytlačováním. Výsledky ukázaly, že tuhost kompozitů po zpracovatelských cyklech byla téměř konstantní díky dobré stabilizaci vláken. Pan Bahlouli a kolektiv zjišťovali účinek recyklace na vlastnosti etylen-propylendienových elastomerů (EPDM) a PP plněného mastkem. Výsledky ukázaly, že viskozita taveniny se snižovala s počtem zpracování jako u čistého PP, a stejně tak i mechanické vlastnosti [33].

Mechanická recyklace PVC

Lee Shin oddělil PVC od jiných plastů pomocí triboelektrostatické technologie. Touto technologií lze dodávat negativní i pozitivní náboje částicím polymerů ve směsi, a poté je oddělit průchodem přes vnější elektrické pole. Triboelektrostatická technologie byla použita pro odstranění PVC z dvousložkových plastových odpadů. Výsledky ukázaly výtěžek 96 až 99 %. Recyklaci PVC podlah zkoumal Yarahmadi a kol. Výsledky prokázaly, že PVC podlahoviny lze mechanicky recyklovat bez modernizace, a bez přídavku změkčovadla. Augier a kolektiv testovali účinek dřevěných vláken na recyklaci PVC kompozitů. Výsledky ukázaly, že přidání dřevěných vláken k PVC zlepšuje jeho recyklovatelnost a bylo zjištěno, že až při pěti cyklech zpracování zůstaly kompozitní vlastnosti stabilní [34].

Kompletní okna mají následující složení: 38 % PVC, 34 % sklo, 24 % kov a 4 % jiný materiál. Okno obsahuje průměrně 18 kg PVC a může obsahovat menší množství křídý, nebo podobného plniva. Aby byla recyklace ekonomická, musí být demontáž starých oken kompletně automatická. Hrubé drcení probíhá v drtiči. Hrubá směs PVC, kovu, skla, pryže, a případně dřeva prochází rotujícím magnetickým bubnem. Kovové části se extrahují a směs přechází do síťového bubnu, kde se materiál separuje podle velikosti částic na 4 frakce. Pryžový separátor odstraňuje většinu pryže. Poté se směs převede zpět do drtiče a znovu se

drtí tak, aby velikost částic byla 4 až 15 mm a poté jde do síťového bubnu. Tady se provádí separace velikostí částic 4 až 8 mm a 8 až 15 mm. V každé ze čtyř linek se provádí oddělení dřeva a skla. Oddělení dřeva probíhá na vibračních stolech, do kterých je vháněn vzduch. Lehké dřevěné částice se pohybují dolů a těžké částice nahoru. Oddělení skleněných částic probíhá na podobných vibračních stolech. Frakce PVC se shromáždí ze všech čtyř linek (dvě velikosti částic v rozmezí 4 až 8 mm a 8 až 15 mm jsou opět smíchány). Částice kovu, které náhodně ještě nebyly roztříděny, nyní odhaluje elektrická cívka. Pouze PVC bez kovů podstoupí další zpracování. Částice jsou rozdraceny řezacím mlýnem na velikosti částic 2 až 8 mm, kde se promyjí vodou poprvé. Poté se provádí další praní. Proces sušení horkým vzduchem se provádí dvěma kroky. Sítem se granule rozdělí na 4 frakce velikosti částic. Na vibračních stolech se oddělí jemné částice pryže. Každá frakce se separuje podle barvy. Granule PVC jsou vhodné pro výrobu nových profilů. Vnitřní plochy profilů se skládají z recyklovaného materiálu, panenský materiál je použit pro vnější oblasti. Maximální podíl recyklátu je 80 %. Podle testů se hodnoty rázové houževnatosti, tepelného smrštění a pevnosti sváru příliš neliší pro recyklát a panenský materiál [33, 34].

Mechanická recyklace polyamidů

Pan Su a kolektiv studoval vliv přepracování na mechanické a reologické vlastnosti PA6. Vzorek byl zpracován šestnáctkrát a jeho vlastnosti byly porovnány s vlastnostmi panenského PA6. Výsledky ukázaly snížení molekulární hmotnosti a zvýšení její distribuce, jako následek úbytku viskozity taveniny PA6, ale nebyly zaznamenány žádné chemické změny struktury PA6 během procesu recyklace. Mechanická zkouška ukázala, že pevnost v tahu se zvýšila po každém cyklu zpracování, zatímco rázová houževnatost se snížila. Bernasconi a kolektiv smíchali odpadní PA66 vyztužený skleněnými vlákny s panenskými materiály a studovali vliv obsahu odpadu na pevnost v tahu. Tahové zkoušky ukázaly pokles modulu pružnosti a pevnosti v tahu, zatímco napětí při přetržení roste se zvyšujícím se obsahem odpadu. Goitisoló s kolektivem studoval vliv přepracování na vlastnosti PA6 nanokompozitů při vstřikování. Nebyly zjištěny žádné chemické změny, stejně jako u čistého PA6, ale viskozita se ostře snižovala s počtem zpracovatelských cyklů, což bylo přisuzováno snížení molární hmotnosti. Výsledky ukázaly, že napětí při přetržení klesá s počtem zpracovatelských cyklů, což indikuje menší tažnost materiálu. Dorigato a Fambri použili recyklovaný PA66 plněný krátkými vlákny při vyztužování PA12 a studovali vliv obsahu PA66 na tepelné a mechanické vlastnosti směsi. Bylo zjištěno, že teplota skelného přechodu PA12 se

zvyšuje se zvyšujícím se obsahem vláken. Mechanické vlastnosti a morfologie materiálu ukazovala na dobrou mezifázovou adhezi složek, zatímco tepelná stabilita PA12 se mírně snižovala s rostoucím obsahem PA66 [33].

3.1.2 Chemická recyklace

Chemická recyklace zahrnuje řadu technologií obnovy plastů, při kterých dochází k rozložení polymerů zpět na své základní monomery, které pak mohou být znovu použity v rafinériích a petrochemickém nebo chemickém průmyslu. V současné době probíhá výzkum těchto technologií. Patří mezi ně pyrolýza, hydrogenace, zplyňování a tepelné krakování. Tento způsob recyklace je pružnější ke složení a je tolerantnější k nečistotám než recyklace mechanická, ale je kapitálově náročná a vyžaduje velká množství použitých plastů, aby byla ekonomicky životaschopná. Při chemické recyklaci jsou využity technologické postupy, při kterých probíhají chemické reakce. Plastové odpady jsou vystaveny zvýšené teplotě, a to jak v přítomnosti, tak nepřítomnosti kyslíku, případně za přídavku vodíku. Výsledkem těchto procesů jsou paliva, oleje, nízkomolekulární uhlovodíky a plyny. Směsné plastové odpady jsou nejdříve upravovány metodou, při které dojde k vytrídění a rozředění odpadů s vyšším obsahem chloru a s nižším nebo nulovým obsahem chloru. Další eventualitou je tepelné odstranění halogenů před vlastním zpracováním pyrolýzou v kapalně fázi. Chlorovodík, který vzniká je neutralizován, nebo průmyslově využíván [30, 35].

Existují tři základní postupy chemické recyklace: depolymerace, parciální oxidace a krakování (tepelné, katalytické a hydrokrakování).

3.1.2.1 Depolymerace

Polymery jsou rozděleny do dvou skupin. První skupinu tvoří polymery připravené kondenzací (PA, polyestery), které je možné depolymerovat pomocí reverzibilní syntézní reakce na původní dikyseliny a dioly nebo diaminy. Typické depolymerizační reakce, jako je alkoholýza, glykolýza a hydrolýza přináší vysoké konverze původních monomerů. Druhou skupinu tvoří polymery připravené adicí (např. polyolefiny), které nelze snadno depolymerovat na původní monomery. Ovšem výsledky tepelné depolymerace polymethylmethakrylátu (PMMA) stojí za zmínku, protože při 723 Kelvinech byla výtěžnost 98 %. Také PE může být depolymerován při vysokých teplotách v atmosféře obsahující vodík nebo kyslík, někdy také v přítomnosti katalyzátoru [36, 37].

3.1.2.2 Parciální oxidace

Polymerní odpad lze přímo spalovat pro jeho dobrou výhřevnost, ale může produkovat škodlivé látky, jako jsou lehké uhlovodíky, oxidy dusíku a síry a dioxiny. Parciální oxidace (s použitím kyslíku a páry, nebo samotné páry) může generovat směs uhlovodíků a syntéz-ních plynů (CO a H₂), jejichž množství a kvalita závisí na typu polymeru. Nový typ zplyňování odpadu v hutním systému používajícím železárenské a ocelárenské technologie byl vyvinut Panem Yamamotem a kolektivem k získání vyčištěného vysokoenergetického plynu bez dioxinů. Byla zveřejněna 60 až 70% účinnost výroby vodíku z polymerního odpadu na dvoustupňové pyrolýze a parciální oxidaci. Zplyňování biomasy s polymerním odpadem také prokázalo, že se zvýšila produkce vodíku, přičemž obsah CO se snížil. Výroba chemikálií, jako je kyselina octová z polyolefinů oxidací za použití NO a O₂, nebo jen O₂, se také ukázala jako proveditelná [36].

3.1.2.3 Tepelné, katalytické a hydrokrakování

Krakováním lze snížit molekulovou hmotnost sloučeniny. Toho lze dosáhnout reakcí s vodíkem, známé jako hydrokrakování nebo reakcemi v inertní atmosféře (pyrolytické metody), nazývané tepelné nebo katalytické krakování. Hydrokrakování polymerního odpadu obvykle zahrnuje reakce s vodíkem v přítomnosti katalyzátoru v autoklávu při menších teplotách a tlacích (typicky 423 až 673 K a 3 až 10 MPa). Studie zabývající se katalytickým krakováním se většinou omezily jen na čisté polymery (převážně polyolefiny a PS) a katalyzátory na bázi kyselin (převážně zeolity). Zeolity jsou krystalické porézní aluminosilikáty charakterizované sítěmi kanálů a pórů molekulárních rozměrů [36].

Chemická recyklace polyetylenů

Pan Puente a kolektiv studovali chemickou recyklaci LDPE pomocí fluidního katalytického krakování (FKK) při 500 °C v přítomnosti různých katalyzátorů. Tento proces se provádí v roztoku LDPE za použití toluenu. Výsledky ukázaly, že produkty byly kvalitativně podobné u všech katalyzátorů a přínos je soustředěný především v benzinové frakci, s vysokým aromatickým obsahem, ale je důležitá i výroba plynů, s vysokým podílem cenných lehkých olefinů. Hajeková a Bajus studovali chemickou recyklaci LDPE a PP odpadu pomocí dvoufázového tepelného krakování. V první fázi se polymerní odpad rozloží individuálně v reaktoru při 450 °C a poté je převeden na voskové ropné produkty. Ve druhé fázi jsou produkty rozpuštěny v naftě za účelem krakování. Z výsledků vyplývá, že je mož-

né provést recyklaci polyalkenů kopyrolýzou polyalkenových olejů a vosků s konvenční kapalinou krakováním na již existujících průmyslových ethylenových jednotkách. Způsob tepelného krakování v přítomnosti fenolu jako rozpouštědla byl také použit pro proces chemické recyklace HDPE v práci Pana Vicenta a kolektivu. Výsledky ukázaly, že hlavními produkty krakovací reakce byly olefiny. Pan Achilias s kolektivem studoval chemickou recyklaci PE a PP technikou rozpouštění/přesrážení za použití různých rozpouštědel a nerozpouštědla. V první technice se polymery rozpustí v xylynu, znovu se vysráží za použití n-hexanu a pak suší, což vede k vysoké obnově polymeru při použití neúměrného množství organických rozpouštědel. Z měření tahových mechanických vlastností vzorků vyplývá, že produkty jsou téměř identické s panenskými polymery [33].

Chemická recyklace PVC

Z energetické perspektivy je chemická recyklace PVC méně vhodná než mechanická recyklace. Polymery vyrobené polykondenzací (PET) jsou obvykle mnohem přístupnější chemické recyklaci než polyadiční polymery, jako je PVC. V současné době se běžně pro recyklaci PVC používá tepelné krakování pomocí hydrogenace, pyrolýzy nebo zplyňování. Hlavním meziproduktem tepelného krakování je polyenový materiál, který pokračuje v degradaci vývojem aromatických látek a převádí je do produktů, jejichž složení bude silně ovlivněno zpracovatelskými podmínkami, jako je například druh atmosféry, teplota a rezidenční čas. V inertní atmosféře budou produkty rozkladu kyselina chlorovodíková (HCl) a plynné a kapalně uhlovodíky. HCl je hlavní produkt, který může být znovu použit na výrobu vinylchloridu, nebo v jiných chemických procesech. V parním prostředí se uhlovodíkové frakce převádějí např. na oxid uhelnatý, oxid uhličitý nebo vodík [38].

3.1.3 Energetická recyklace

Z odpadních plastů, které nelze recyklovat fyzikálními nebo chemickými postupy z důvodu nedokonalého vytrídění nebo přítomnosti nečistot a chemikálií, je možné využít alespoň jejich energetický potenciál. Spalování odpadních plastů za účelem získání energie, kterou by bylo nutné získat z neobnovitelných zdrojů, je možné také považovat za určitý druh recyklace. Plasty je možné jednoduše spalovat při teplotách okolo 900 °C. Oproti jiným druhům paliv mají plasty vysoký energetický obsah. Vysoké hodnoty výhřevnosti (PE 43,3 MJ/kg, PP 44 MJ/kg, PVC 18 – 26 MJ/kg, PA 30 MJ/kg) umožňují využití plastového odpadu jako kvalitního zdroje energie. Energetická recyklace má uplatnění zejména v cemen-

tářských pecích, železárnách a ve speciálních spalovnách organického odpadu, které jsou vybaveny čističi zplodin. PVC má přibližně stejnou výhřevnost jako dřevo nebo papír, ale produkuje mnohem menší množství oxidu uhličitého na 1kg hmoty vznikající spalováním tradičních materiálů, jako olej, dřevo či uhlí. Důležitá je ale přítomnost chlóru a tvorba sloučenin chlóru a dioxinů při hoření. Obsah HCl z odpadního PVC ve spalovnách je asi 40 – 60 %, což je nebezpečné pro obyvatele a životní prostředí. Moderní spalovny odpadů proto musí mít zřízenou vysokoteplotní sekci minimalizující tvorbu dioxinů, které vznikají při spalování materiálů obsahujících chlór. Podle prognózy Kölner Beratungsunternehmen Ecoprogram celosvětově energetická recyklace odpadů vzroste v letech 2012 – 2016 o 40 milionů tun odpadů, přičemž v Evropě to bude o 21 milionů tun. Jiné zdroje uvádí, že v některých evropských zemích nejsou současné kapacity pro energetické recyklování odpadů dostatečně využívány a EU neposkytne dotace na jejich výstavbu. Hlavním problémem tohoto způsobu recyklace je uvolnění potenciálně škodlivých vedlejších produktů nebo složek přísad do atmosféry, jako již výše zmíněný HCl, nebo škodlivé oxidy dusíku spojené s kyselými dešti, které vznikají při spalování PA [29, 35, 37].

3.2 Recyklace termoplastických kompozitů

Recyklace plastů se skládá ze čtyř fází činnosti: sběru, třídění, zpracování/výroby a marketingu. Účinné oddělení směsi odpadních plastů je nutné, protože pouze z čistých, homogenních plastů lze vyrobit recyklát nejvyšší kvality. Na rozdíl od postspotřebitelského plastového odpadu, jako je PE, který může být roztaven a je poměrně snadno regenerovatelný, plněné polymery obsahují vlákna a plniva, jako je uhlíčan vápenatý nebo mastek. Kompozitní materiály mají vysokou pevnost a tuhost, což je nevýhoda při přepracování, proto je nutné použít pro technologie drcení a mletí výkonné stroje. Drtiči s ocelovými noži lze rychle a efektivně drtit většinu kompozitních materiálů na malé kousky, které jsou vhodnější pro dopravu, skladování a následné zpracování [39, 40].

Recyklace kompozitů přináší dva důležité technické problémy:

První výzvou je vytvoření procesu, který oddělí vlákna od polymerní matrice. Matrice může být snadno štěpena tepelně, chemicky nebo kombinací obou způsobů bez podstatné degradace vláken. Byly testovány čtyři techniky odstranění matrice ve snaze vyvinout specifické metody recyklace kompozitních materiálů. Jedná se o katalytickou konverzi, reverzní zplyňování, pyrolýzu s nepřímým ohřevem a pyrolýzu ve fluidním loži. Katalytická kon-

verze byla vyvinuta za účelem odstranění matrice při nízkých teplotách. Proces převádí matrici na plynné nízkomolekulární uhlovodíky, které jsou použity k dalšímu zpracování, nebo jako palivo. Přítomností vlastního katalyzátoru se matrice odstraní při relativně nízké teplotě (250 °C) a je pravděpodobné zachování pevnosti vláken. Menší teploty pomáhají udržet nízké náklady na energii a reaktory. Reverzní zplyňování bylo aplikováno při recyklaci kompozitů na University of Missouri v St. Louis. Kompozitní odpad s O₂ se přivádí do reaktoru za vysoké teploty, čímž se oddělí vlákno a hořlavý plyn. Vysoké teploty vyžadují vysoké náklady, ale metoda může být aplikována na jakýkoli organický materiál matrice. Vlákna získaná z recyklovaných kompozitů představují nejvyšší hodnotu, a jsou tedy ekonomickou motivací procesu. Vysoké ceny uhlíkových vláken a jejich omezené dodávky poskytují spolehlivý trh pro recyklát. Degradace pevnosti v tahu vláken způsobené zpracováním vzbuzuje zvláštní zájem, protože velmi malé povrchové vady mohou mít značný dopad a některé způsoby odstranění matrice mohou ovlivnit povrch vlákna. Potenciál aplikace recyklovaných vláken je v kombinaci s recyklovanými polymery pro výrobu levného kompozitního materiálu. Vlákna mohou zmírnit nežádoucí efekty smíšených polymerů, nebo jiných znečišťujících látek tím, že je vyztuží [39, 40].

Druhým úkolem je začlenění recyklovaného vlákna do polymerního systému bez nepříznivého vlivu na jeho vlastnosti. Viskozita materiálu se zvyšuje s přidáním recyklovaného vlákna a běžné metody zpracování proto nejsou vhodné. Termoplastické kompozity mají viskozitu v rozmezí od 500 do 5000 Pas, zatímco nevytvrzené termosety přibližně 100 Pas. Dalším problémem jsou špatná adheze a vlhkost vláken. Na druhé straně termoplastické materiály nabízejí více možností recyklace, včetně tavení a mletí. Hlavními problémy jsou tepelná degradace polymerů a otěr skleněných vláken, které se projeví při opakovaných cyklech extruze a vstřikování [40, 41].

Bylo zjištěno, že přidání skleněných vláken umožní kompatibilitu běžně neslučitelných fází. Papaspyrides a kolektiv pracovali na recyklaci termoplastických kompozitů se skleněnými vlákny založené na rozpuštění polymerní matrice. Pro LDPE matrici byl použit toluen jako rozpouštědlo. Zajímavým výsledkem je, že recyklovaná skleněná vlákna vytvoří silnější kompozity druhé generace, protože zbytkový polymer na povrchu vláken podporuje vazbu mezi matricí a vláknem. Při nové metodě byla použita nízká teplota a vysoká energie drcení směsi k rozmělnění částic práškového polymeru nebo k rozsekání polymerních filmů s cílem snížit velikost částic. Kombinace tlakových a smykových sil na částice polyme-

ru způsobí štěpení řetězců a vznik volných radikálů. Reakce těchto radikálů z různých druhů řetězce nekompatibilních polymerů může snadno vytvořit polymerní blendy. Mechanochemické účinky se zlepší přidáním kapalného CO₂. Tímto způsobem dojde k vytvoření polymerního blendu v krátké době 10 až 60 minut. Nejlepší mechanické vlastnosti byly zaznamenány při 130 °C, kdy mez kluzu v tahu byla o 70 % vyšší, než u referenčního materiálu. Vlastnosti mohou být vylepšeny změnou typu a délky vláken [40].

Odpadní kompozity lze rovněž recyklovat mletím, nebo je možné je využít jako zdroj energie. Tyto techniky jsou vhodné pro kompozity nízké hodnoty. Proces mletí se používá pro recyklaci odpadních SMC (sheet moulding compaund – polyester vyztužený skleněnými vlákny) po řadu let. Mletí je levnější technika než metody obnovy vláken. Výrobky ale mají velmi nízkou hodnotu, proto jsou používány jako náhrada anorganických plniv v SMC, což jsou nízkonákladové materiály. Energetické využití je relativně jednoduchý proces, který je ekonomicky životaschopný pro určité druhy kompozitů. Z některých typů matic mohou být generovány toxické emise, a proto je nutné použití emisních praček [39].

Correia a kolektiv popsali recyklaci odpadního plastu ze stavebnictví vyztuženého skelnými vlákny. Mletý produkt byl použit jako náhrada až 20 % písku při výrobě betonu. Jak mechanické vlastnosti, tak životnost betonu byli horší, ale autoři navrhli uplatnění v nekonstrukčních aplikacích, např. jako dlažba pro chodník. V poslední době se objevily zprávy o ozařování regenerovaných polymerních odpadů. Byly použity gama paprsky a ozařování elektronovým svazkem na vzorcích LDPE pro zlepšení vlastností recyklovaného materiálu. Mechanické vlastnosti byly vylepšeny ošetřením elektronovým svazkem, ale zhoršeny gama zářením [40, 41].

3.3 Problematika vstřikování recyklovaných termoplastů

Pro vstřikování lze použít pouze odpad z určitého typu termoplastu. Drcený materiál pro vstřikování je výhodný s ohledem na stabilitu taveniny, jelikož materiál není regranulací znovu tepelně namáhán a je tedy vhodný při vstřikování polymerů tepelně citlivých a vyztužených vláken. Nevýhodou drtě je vyšší obsah prachu a nerovnoměrná velikost částic, kterou lze však z velké části eliminovat pomaloběžnými mlýny při drcení. Granulometrické vlastnosti regranulátu odpovídají původnímu materiálu. V konkrétních případech lze odpad použít jako matici pro kompozity nebo jako složku polymerních blendů. Nevýhody regranulace spočívají v její energetické náročnosti, dalším tepelném a smykovém namáhání po-

lymeru a nutnosti vysušení drtě u většiny konstrukčních plastů. Pro výslednou kvalitu produktu je důležitá čistota při jednotlivých operacích regenerace, nastavení technologických podmínek odpovídajících tepelné a termooxidační stabilitě polymeru a potřebné snížení vlhkosti zpracovávaného materiálu. Posouzení kvality technologického odpadu lze provést pouze experimenty. Ze tří používaných metod se ukázala nejlepší metoda vstřikování s opakujícími se cykly. Z výsledků můžeme poznat, jak se vlastnosti drceného či regenerovaného odpadu blíží původnímu materiálu, a rozhodnout, zda lze recyklát vstřikovat přímo, nebo v jakém poměru je nutné smíchání s původním granulátem. Z hodnot tokových vlastností (obvykle ITT) zjistíme, zda je možné zachovat původní technologické parametry, nebo se musí upravit [42].



Obr. 11 – Monobloky berlí vstřikované z regenerovaného PP [42].

Drťe a regeneruláty z vstřikovacích typů polypropylenu

PP byl hodnocen podle testu ze změny ITT a vlastností při opakovaném vstřikovacím cyklu. U regenerulátu byl po recyklaci zaznamenán: mírný nárůst ITT a krystalického podílu, nepatrný nárůst meze kluzu a pevnosti v tahu, provázený mírným poklesem tažnosti a malé snížení rázové houževnatosti. Změna hodnot pevnosti a tuhosti nepřevýšila 5 % hodnoty původního PP a změna ITT, rázové houževnatosti a tažnosti nebyla vyšší než 10 %.

Pro vstřikování drtě a regenerulátu z PP lze konstatovat následující závěry:

Pokud není důležité udržet původní rázovou houževnatost, lze vstřikovat 100% drcený odpad. Jestliže je nutné zachovat dobrou rázovou houževnatost a tažnost, pak obsah odpadu volíme 20 – 50 %. Když je odpad z tepelně stabilizovaných typů PP, může být obsah drtě až 100 %. Technologické parametry při vstřikování jsou téměř totožné jak u původního PP.

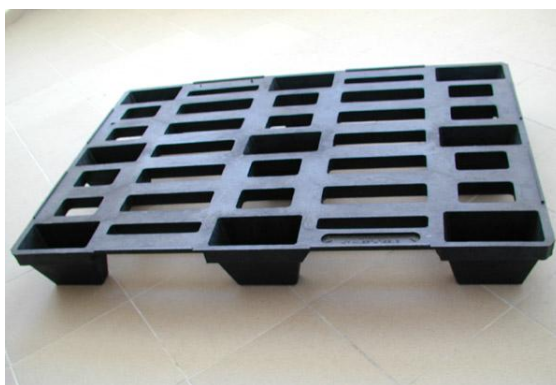
Na závěr je možné konstatovat, že technologický odpad v podobě drtě či regranulátu lze použít na výrobky odpovídající normám jakosti pokud:

- je druhotný materiál z jednoho typu polymeru a je opatřen atestem, který zaručuje při předepsaných podmínkách vstřikování garantované vlastnosti,
- při vlastní přípravě drtě či regranulátu z tříděného technologického odpadu jsou prováděny zkoušky ITT, popř. další zkoušky významných vlastností [42].

4 VYUŽITÍ PLASTOVÝCH RECYKLÁTŮ

Recykláty lze použít např. při výstavbě dálnic a v železniční dopravě. V současné době se vyvíjí i způsoby využití plastových odpadů hlavně pro výrobu nosných sloupků pro dopravní značky, sněhových zábran, protihlukových bariér, výbavu odpočívadel a parkovišť jako jsou stoly, lavice, popelnice apod. Další projekty míří na aplikaci směsných plastových odpadů na profily pro výztuhu a ochranu podzemních chodeb. Přestože aplikace je původně určena pro hornictví, může najít využití i při budování tunelů a průzkumných chodeb. Regranulát z směsného plastového odpadu se používá např. na výrobu parkových laviček, odpadkových košů, drenážních systémů, konstrukčních profilů, kabelových žlabů, U-ramp, nebo se přidává do stavebních materiálů [28, 35].

Firma Obal centrum s.r.o. vyrábí plastové palety z recyklovaného PE nebo PP vhodné pro jednoduchou manipulaci a skladování kusových materiálů v potravinářském, automobilovém a chemickém průmyslu, letecké a námořní dopravě i v jiných odvětvích. Palety jsou k dispozici v rozměrech europalet i v dalších velikostech a nelze je použít pro přímý kontakt s potravinami a farmaceutický průmysl. Výhodou těchto palet je jejich nízká cena [43].



Obr. 12 – Plastová paleta z recyklovaného materiálu [43].

Firma Puruplast, která se specializuje na recyklaci plastů, jež nás běžně obklopují, jako jsou např. obalové fólie, plastové tašky, kelímky od jogurtů, dětské hračky nebo obaly od pracích prostředků, vyrábí zatravňovací dlažbu z plastového recyklátu s dominantním podílem PE, který je získáván z průmyslových i komunálních odpadů. Zatravňovací dlažba má uplatnění na zahradách, vydrží dusot koňských kopyt i zátěž nákladními auty. Zatravňovací tvárnice mají použití tam, kde je potřeba zpevnit nadměrně zatěžované travnaté plochy jako jsou zahrady, golfová hřiště, přírodní parkoviště, příjezdové cesty, odstavné plochy, chodníky, kolejiště, jízdárny, paddocky atd. Dále se dá použít na odstavné plochy, stání pro zví-

řata, zelené střechy, přistávací plochy pro vrtulníky a lehká letadla, zpevnění kolejišť a zakládání šterkového lože i jiné aplikace. Pomocí této dlažby lze také zajistit svahy nebo zpevnit břehy vodních toků. Vlastnosti dlažby: zatížitelnost až do 350 t/m^2 , teplotní stálost - 30 až $85 \text{ }^\circ\text{C}$, přičemž tvarové změny při extrémních teplotách jsou minimální, ekologická nezávadnost, odolnost vůči povětrnostním vlivům, UV záření, kyselinám a louhům, protiskluzový povrch a variabilita [44].



Obr. 13 – Zatravnňovací dlažba společnosti Puruplast [44].

Mezi další výrobky firmy Puruplast patří zahradní kompostér. Kompostovat lze téměř jakýkoliv přírodní kuchyňský a zahradní odpad, který se kompostérem chytře využije [44].



Obr. 14 – Zahradní kompostér společnosti Puruplast [44].

Firma Puruplast také vyrábí plastové z recyklovaného LDPE pytle na odpad. Jednoduchému protrhnutí plastových pytlů zabraňuje stěna o tloušťce $55 - 80$ mikronů (běžné pytle mají tloušťku jen kolem 10 mikronů) [44].

Firma Fatra vyrábí regranulát z vratného materiálu z vytlačovaných paropropustných fólií, které jsou vyrobeny z LLDPE plněného mikromletým CaCO_3 . Doporučená teplota zpracování je od 150 °C do 240 °C. ITT kolísá mezi hodnotami 2,01 až 5,5 g/10 min [45].



Obr. 15 – Regranulát společnosti Fatra [45].

Firma Obaly Bohemia s.r.o. vyrábí recyklované fólie z LDPE. Fólie je ekonomickou a současně ekologickou náhradou panenské LDPE fólie, která je vhodná např. k balení výrobků. U fólií nedochází ke změnám působením vlhkosti, soli a běžných chemikálií. Vynikají dlouhou životností, jsou levné, pružné, teplem snadno svařitelné a smržitelné, odolné proti mrazu i vlhkosti. Mají použití zejména na výrobu sáčků a pytlů do stavebnictví [46].

LDPE fólii z regranulátu používá i firma Marbol k výrobě ohraničovací nebo vytyčovací pásky sloužící k jednorázovému ohraničení zakázaného prostoru. Barevné provedení je kombinace červeno – bílé. Pásky najdou uplatnění především ve stavebnictví, v dopravě, sportovních akcích apod. [47].



Obr. 16 – Ohraničovací páska: Hasiči – vstup zakázán [47].

Švédská společnost Klättermusen, vyrábějící outdoorové oblečení a vybavení, má v nabídce batoh pro městské alpinisty. Jedná se o odolný batoh s vnitřním organizačním panelem a neoprenovou kapsou na notebook s kevlarovou výztuhou spodní části batohu [48].



Obr. 17 – Batoh Mimer 22L [48].

Tento batoh je vyroben z 100% recyklovaného PA s TPU vrstvou (polyuretan). Vlákno má certifikaci GRS zaručující, že se jedná o recyklovaný materiál a je vyrobeno společností Hyosung Corp. Nit je také z PA kvůli jednodušší recyklaci [48].

Společnost Emporo zabývající se prodejem vybavení firemních skladů, dílen a kanceláří má v nabídce podlahové desky vyrobené z recyklovaného PVC vhodné pro venkovní i vnitřní použití. Rozměr desek je 1200 x 800 mm, výška 12 mm, hmotnost je 16,5 kg a plošná nosnost je 1,5 t/dm² [49].



Obr. 18 – Podlahové desky z PVC recyklátu [49].

Firma Replast zabývající se již od roku 1993 zpracováním recyklovaného kabelového PVC nabízí komponenty pro dopravní značení jako podstavce pod dopravní značky, zpomalovací a vodící prahy, obrubníky, carstopy, patníky, zpomalovací polštáře atd. [50].



Obr. 19 – Komponenty pro dopravní značení z recyklovaného kabelového PVC [50].

Firma Miroslav Kučera – MPS Semily zabývající se prodejem materiálů pro střechy a izolace nabízí plastovou břidlici SK 1–3. Jedná se o nový typ střešní krytiny vyráběný z recyklovaného PVC z kabelových izolací. Materiálem je měkčené PVC s malým podílem jiných termoplastů, jako např. PE nebo PP. Krytina vysoce odolává povětrnostním vlivům a mechanickému poškození a vlastnosti materiálu znemožňují uchycení a růst mechů. Tuto krytinu je možné použít u kulatých nebo půlkulatých částí střech. Krytina dobře odolává vysokým i velmi nízkým teplotám a je odolná vůči UV záření [51].



Obr. 20 – Střešní krytina Capacco [51].

ZÁVĚR

Recyklace post-spotřebitelských plastů je nejen vysokou prioritou dnešního veřejného mínění, ale také naléhavou nutností. Je zřejmé, že samotná recyklace vedoucí k produkci druhotných surovin nemůže sama o sobě vyřešit problémy životního prostředí způsobené vyhazováním plastů a to nejen z důvodu jejich obrovského množství, ale také proto, že je obtížné oddělit mnoho různých typů polymerů, nebo je společně zpracovat. Recyklace plastů je komplikována zejména degradací polymerů během zpracování a životního cyklu (tepelná degradace, fotooxidace atd.) a nekompatibilitou různých typů polymerů. To je problémem recyklace směsného odpadu. Další problémy mohou nastat z důvodu různých teplot tání polymerů v netříděném odpadu, různých velikostí a tvarů a nízké hustoty materiálů.

Degradace polymerů během životního cyklu je způsobena především fotooxidací. Změny ve struktuře jsou podobné změnám vyvolaným tepelnými degradačními procesy a reakcemi s kyslíkem, což vede k tvorbě okysličených skupin v makromolekule. Směs polymerů výrazně zvyšuje obtížnost recyklace. Zejména různé teploty tání mohou vyvolat degradaci některých složek směsi, neslučitelnost mezi různými fázemi vede k produkci materiálu špatných mechanických vlastností a tedy s omezenými aplikačními možnostmi. Tepelně-mechanické namáhání a UV záření může zásadně změnit strukturu a morfologii polymeru. Ačkoli fotooxidace a termomechanická degradace způsobí různé změny struktury plastů, lze kategorizovat degradační účinky: snížení molekulové hmotnosti a její distribuce, tvorba rozvětvených řetězců, tvorba zoxidovaných skupin, nenasycených vazeb atd. [34, 52].

Jen několik málo párů polymerů je kompatibilních. Navíc koncepci slučitelnosti je obtížné definovat a kvantifikovat. Většinou jsou vlastnosti směsí přechodné (částečně kompatibilní nebo semi-kompatibilní). Třetí složka může být přidána v malém množství do směsi jako pojivo mezi dvěma neslučitelnými fázemi. Ve většině případů se jedná o kopolymer vytvořený z monomerů dvou homopolymerů tvořících směs, který vytváří vazbu mezi dvěma zcela nemísitelnými fázemi. Např. přídavek PP funkcionalizovaného maleinanhydridem zvyšuje prodloužení při přetržení na přelomu neslučitelných PP/PA6 směsí. V tomto případě vznikne nejen vazba fyzická pomocí kompatibilizačního činidla, ale také chemická, protože karbonylové skupiny funkcionalizovaného PP reagují s aminoskupinami PA, takže pevnost fází je ještě vyšší. Ovšem ani v přítomnosti vynikajícího kompatibilizačního činidla není možné zlepšit všechny vlastnosti směsi. Nekompatibilita a antagonistické efekty mohou nastat nejen smícháním polymerů s různými, ale také velmi podobnými struktura-

mi. Tato situace může nastat u směsi stejného polymeru (panenského a recyklovaného). Z testů vyplívá, že prodloužení při přetržení závisí na vlastnostech degradovaného materiálu. Vysokého prodloužení je možno dosáhnout pouze použitím vysokého podílu panenského materiálu. Na těchto směsích je zřejmé silné neslučitelné chování prisuzované různým krystalickým strukturám jednotlivých složek. PP podobné molekulové hmotnosti vykazují dobře provázané agregáty podobné velikosti. S rostoucí degradací recyklovaný PP s nižší molekulovou hmotností a vyšším počtem kyslíkatých skupin krystalizuje do agregátů větších rozměrů, což způsobí vznik slabě propojené heterogenní struktury vedoucí k malým hodnotám prodloužení při přetržení.

Recyklace termoplastů je životaschopná pro určité typy plastů za předpokladu, že jsou k dispozici jako dobře definovaný jednosložkový odpad. To je případ lahví, kdy třídění PE je poměrně snadné. Je-li základní materiál komplexní laminát nebo termoset, pak recyklace není efektivní volbou. Alternativou je použití odpadu jako suroviny nebo plniva. Fyzikální vlastnosti směsí obsahujících recyklovaný materiál není možné předvídat. Proto lze přidat jen omezené množství recyklátu k panenskému materiálu, pokud mají být zachovány mechanické vlastnosti původního polymeru [34, 52].

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Sedlařík, K. *Polymery a životní prostředí*, [skriptum], Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2011.
- [2] Stoklasa, K. *Makromolekulární chemie I*, [skriptum], Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2005.
- [3] Ducháček, V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [4] Stoklasa, K. *Makromolekulární chemie II*, [skriptum], Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín.
- [5] Navrátilová, J. Přednášky k předmětu makromolekulární chemie II, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2014.
- [6] Mleziva, J. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [7] McKeen, Laurence W. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers (3rd Edition)*, Elsevier, 2012, ISBN 978-1-4377-3469-0. [online] [cit. 2015-3-26] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPPPEE00G/permeability-properties/permeability-properties>
- [8] Vasile, Cornelia Pascu, Mihaela. *Practical Guide to Polyethylene*, Smithers Rapra Technology, 2005, ISBN 978-1-85957-493-5. [online] [cit. 2015-3-26] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPGP00011/practical-guide-polyethylene/practical-guide-polyethylene>
- [9] Massey, Liesl, K. *Film Properties of Plastics and Elastomers - A Guide to Non-Wovens in Packaging Applications (2nd Edition)*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 2004, ISBN 978-1-884207-94-5. [online] [cit. 2015-3-26] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFPPEAGN4/film-properties-plastics/film-properties-plastics>
- [10] Rotheron, Roger N. *Particulate-Filled Polymer Composites*, 2nd Edition, Smithers Rapra Technology, 2003, ISBN 978-1-85957-382-2. [online] [cit. 2015-3-

- 3] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPFPCE001/particulate-filled-polymer/particulate-filled-polymer>
- [11] Wypych, George. *Handbook of Fillers (3rd Edition)*, ChemTec Publishing, 2010, ISBN 978-1-61583-171-5. [online] [cit. 2015-3-30] dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHFE00001/handbook-fillers-3rd/handbook-fillers-3rd>
- [12] Flitney, Robert. *Seals and Sealing Handbook (6th Edition)*. Elsevier, 2014, ISBN 978-0-08-099416-1. [online] [cit. 2015-3-26] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpSSHE0016/seals-sealing-handbook/seals-sealing-handbook>
- [13] Kutz, Myer. *Applied Plastics Engineering Handbook - Processing and Materials*, Elsevier, 2011, ISBN 978-1-4377-3514-7. [online] [cit. 2015-3-26] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAPEHPMOD/applied-plastics-engineering/applied-plastics-engineering>
- [14] PlasticPortal.eu. Konstrukční kompozity na bázi polypropylenu [online] [cit. 2014-11-28] Dostupné z: <http://www.plasticportal.sk/sk/konstrucni-kompozity-na-bazi-polypropylenu/c/2040>
- [15] Massey, L. K. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers - A Guide to Packaging and Barrier Materials (2nd Edition)*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 2003, ISBN 978-1-884207-97-6. [online] [cit. 2015-3-29] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPPPEAGPB/permeability-properties-2/permeability-properties-2>
- [16] Horrocks, A. R. Price, D. *Advances in Fire Retardant Materials*. Woodhead Publishing, 2008, ISBN 978-1-84569-262-9. [online] [cit. 2015-3-30] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAFRM0000Q/advances-in-fire-retardant/advances-in-fire-retardant>
- [17] Müller, Albrecht. *Coloring of Plastics - Fundamentals, Colorants, Preparations*. Hanser Publishers, 2003, ISBN 978-1-56990-352-0. [online] [cit. 2015-3-30] dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCPFCP001/coloring-plastics-fundamentals/coloring-plastics-fundamentals>

- [18] Hearle, J. W. S. *High Performance Fibres*, Woodhead Publishing, 2001, ISBN 978-1-85573-539-2. [online] [cit. 2015-3-30] dostupné z:
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHPF00012/high-performance-fibres/high-performance-fibres>
- [19] CzechDesign. Skleněná vlákna – historie a současnost. [online] [cit. 2014-11-28] Dostupné z: <http://www.czechdesign.cz/temata-a-rubriky/sklenena-vlakna-historie-soucasnost2975>
- [20] Těhník, V., Nečas, R. Uplatnění vápencové suroviny z hlediska kvality v různých průmyslových odvětvích. [online] [cit. 2014-12-4] Dostupné z:
<http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/seminar-2011/22-uplatneni-vapencove-suroviny-z-hlediska-kvality-v-ruznych-prumyslovych-odvetvych.pdf>
- [21] Forrest, M. J. *Rubber Analysis - Polymers, Compounds and Products: (Report No. 139), Volume 12*, Smithers Rapra Technology, 2001, ISBN 978-1-85957-305-1. [online] [cit. 2015-4-1] dostupné z:
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpRAPCPRN2/rubber-analysis-polymers/rubber-analysis-polymers>
- [22] Maláč, J. Gumárenská technologie – přísady. [online] [cit. 2014-12-5] Dostupné z: home.karneval.cz/0323339201/text/prisady.pdf
- [23] Murphy, John. *Additives for Plastics Handbook (2nd Edition)*. Elsevier, 2001, ISBN 978-1-85617-370-4. [online] [cit. 2015-4-1] dostupné z:
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAPHE0001/additives-plastics-handbook/additives-plastics-handbook>
- [24] DuPont. Titanium dioxide: polymers, lights and science. [online] [cit. 2014-12-7] Dostupné z:
http://www2.dupont.com/Titanium_Technologies/en_US/tech_info/literature/Plastics/PL_B_Polymers_Light_Science.pdf
- [25] White, James L. Kim, Kwang-Jea. *Thermoplastic and Rubber Compounds - Technology and Physical Chemistry*. Hanser Publishers. Cincinnati: Hanser Gardner Pub., c2008, xiii, 301 p. ISBN 1569904073. [online] [cit. 2015-2-26] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpTRCTPC03/thermoplastic-rubber/thermoplastic->

- [26] John, Maya J. Sabu, Thomas. *Natural Polymers, Volume 2 – Nanocomposites*, Royal Society of Chemistry, 2012, ISBN 978-1-84973-403-5. [online] [cit. 2015-4-1] dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpNPVN0004/natural-polymers-volume/natural-polymers-volume>
- [27] Moeller, E. Mining Engineering, Vermiculite. [online] [cit. 2015-1-16] Dostupné z: <http://search.proquest.com.proxy.k.utb.cz/docview/578183141?pqorigsite=summon#center>
- [28] Matějka, M. Recyklace plastů ve strojírenské výrobě, 2010. [online] [cit. 2015-1-18] Dostupné z: <http://www.isstechn.cz/objekty/plasty.pdf>
- [29] TZBinfo. Aktuální údaje o plastech a využití plastových odpadů. [online] [cit. 2015-1-24] Dostupné z: <http://stavba.tzb-info.cz/tepelne-izolace/11996-aktualni-udaje-o-plastech-a-vyuziti-plastovych-odpadu>
- [30] Sellukar, N. B. *Petrol from Waste Plastic. Journal of Environmental Research and Development*. 2014, vol. 8, no. 3A741. ISSN:0973-6921. [online] [cit. 2015-2-8] Dostupné z: <http://search.proquest.com.proxy.k.utb.cz/docview/1520967359?pqorigsite=summon>
- [31] Chanda, Manas a Salil K ROY. *Plastics fabrication and recycling*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009, 1 v. (various pagings). *Plastics engineering* (CRC Press), 75. ISBN 9781420080629. [online] [cit. 2015-2-26] Dostupné z: <http://www.crcnetbase.com.proxy.k.utb.cz/doi/pdfplus/10.1201/9781420080636.ch2>
- [32] Jelínek-Trading.cz. Recyklace plastů regranulací. [online] [cit. 2015-2-5] Dostupné z: http://www.jelinek-trading.cz/images/image/pdf/J-T_recyklace_tisk_9_2008.pdf
- [33] Kotiba Hamd, Mosab Kaseem, Fawaz Deri. *Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works, Polymer Degradation and Stability*, Volume 98, Issue 12, December 2013, Pages 2801-2812. [online] [cit. 2015-2-24] Dostupné z:

- <http://www.sciencedirect.com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0141391013003133>
- [34] La Mantia, Francesco Paolo. *Recycling of PVC and Mixed Plastic Waste*, ChemTec Publishing, 1996, ISBN 978-1-895198-11-9. [online] [cit. 2015-3-4] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpRPVCMPIW/recycling-pvc-mixed-plastic/recycling-pvc-mixed-plastic>
- [35] Komunální Technika. *Plastové odpady – odstraňování a recyklace*. [online] [cit. 2015-1-24] Dostupné z: <http://komunalweb.cz/odpadni-plasty-odstranovani-a-recyklace/>
- [36] Arthur A. Garforth, Salmiaton Ali, Jesús Hernández-Martínez, Aaron Akah. *Feedstock recycling of polymer Wastes Original Research Article Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Volume 8, Issue 6, December 2004, Pages 419-425. [online] [cit. 2015-2-25] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S1359028605000203>
- [37] Peacock, Andrew J. Calhoun, Allison. *Polymer Chemistry - Properties and Applications*, Hanser Publishers. 2006, ISBN 978-1-56990-397-1. [online] [cit. 2015-2-25] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPCPA0002/polymer-chemistry-properties/polymer-chemistry-properties>
- [38] Mehdi Sadat-Shojaj, Gholam-Reza Bakhshandeh. *Recycling of PVC Wastes*, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 96, Issue 4, April 2011, Pages 404-415. [online] [cit. 2015-4-7] dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0141391010004556>
- [39] *Military Handbook - MIL-HDBK-17-3F: Composite Materials Handbook, Volume 3 - Polymer Matrix Composites Materials Usage, Design, and Analysis*, U. S. Department of Defense, ISBN 978-1-59124-508-7. [online] [cit. 2015-2-26] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpMHMILH43/military-handbook-mil-3/military-handbook-mil-3>

- [40] Baillie, Caroline. *Green Composites - Polymer Composites and the Environment*. Abington: Woodhead Pub., 2004. ISBN 9781845690397. [online] [cit. 2015-2-26] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpGCPCE008/green-composites-polymer/green-composites-polymer>
- [41] Pacheco-Torgal, F. Cabeza, L. F. Labrincha, J. De Magalhães, A. *Eco-Efficient Construction and Building Materials - Life Cycle Assessment (LCA), Eco- Labelling and Case Studies*. Elsevier, 2014, ISBN 978-0-85709-767-5. [online] [cit. 2015-2-26] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpEECBMLC1/eco-efficient-construction/eco-efficient-construction>
- [42] Neuhausl, E. *Problematika vstřikování recyklovaných termoplastů*. [online] [cit. 2015-1-26] Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/problematika-vstrikovani-recyklovanych-termoplastu.html>
- [43] Obal centrum s.r.o. *Plastové palety z recyklovaného materiálu*. [online] [cit. 2012-1-25] Dostupné z: <http://obal-centrum.cz/palety/plastove-palety-z-recyklatu>
- [44] Puruplast. [online] [cit. 2015-1-25] Dostupné z: <http://www.puruplast.cz/zatravnovaci-dlazba/>
- [45] Fatra. *Regranulát z PE-LLD*. [online] [cit. 2015-1-26] Dostupné z: <http://www.fatra.cz/cz/produkty/nabidka-sluzeb/prodej-regranulatu-pe-ld/>
- [46] Obaly Bohemia s r.o. *Recyklovaná fólie*. [online] [cit. 2015-1-26] Dostupné z: <http://www.obalybohemia.cz/recyklovana-folie-ldpe/>
- [47] Marbol. *Ohraničovací a vytyčovací pásy*. [online] [cit. 2015-1-26] Dostupné z: <http://www.marbol.cz/ohranicovaci-pasky-a-vytycovaci-pasky>
- [48] Scandinavia sport & fashion shop. *Mimer 22L*. [online] [cit. 2015-2-6] Dostupné z: <http://www.scandinaviashop.cz/mimer-22l-1.html>
- [49] Emporo. *Podlahová deska z recyklovaného PVC*. [online] [cit. 2015-4-10] Dostupné z: <http://www.emporo.cz/podlahova-deska-z-recyklovaneho-pvc-1200-x-800-x-12-mm-plna-jemny-kulickovy-vzor/d-80845-c-2762/>

- [50] Replast. Komponenty pro dopravní značení. [online] [cit. 2015-4-10] Dostupné z: <http://www.replast-podlahy.cz/kategorie/komponenty-pro-dopravni-znaceni/>
- [51] MPS Semily. Plastová břidlice Capacco – krytina z recyklovaného plastu. [online] [cit. 2015-4-10] Dostupné z: <http://www.mpssemily.cz/Sortiment/Krytiny/plastove-krytiny/capacco>
- [52] Pethrick, Richard A. *Polymer Science and Technology for Scientists and Engineers*, Whittles Publishing, 2010, ISBN 978-1904445-40-1. [online] [cit. 2015-5-8] Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPSTES001/polymer-science-technology/polymer-science-technology>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	polyetylen
LDPE	nízkohustotní polyetylen
HDPE	vysokohustotní polyetylen
LLDPE	lineární nízkohustotní polyetylen
UHMWPE	polyetylen s ultravysokou molární hmotností
EVA	kopolymer etylenu s vinylacetátem
EPM	etylen propylenový elastomer
EPDM	etylen propylendienový elastomer
PP	polypropylen
PB-1	polybuten-1
PMP	poly-4-metyl-1-penten
PVC	polyvinylchlorid
PA	polyamid
PA6	polyamid 6
PA66	polyamid 66
M_w	hmotnostní molární hmotnost
M_n	číselná molární hmotnost
$TiCl_3$	chlorid titaničný
Et_3Al	triethylaluminium
MMT	montmorillonit
Dsp	dílů na sto polymeru
$CaCO_3$	uhličitan vápenatý
$Ca(OH)_2$	hydroxid vápenatý
TiO_2	oxid titaničitý

ZnO	oxid zinečnatý
pH	vodíkový exponent
PUR	polyuretan
PET	polyetylentereftalát
HDP	hrubý domácí produkt
EU	Evropská unie
PS	polystyren
PMMA	polymethylmetakrylát
ABS	akrylonitrilbutadienstyren
HCl	kyselina chlorovodíková
ITT	index toku taveniny
NO	oxid dusnatý
CO ₂	oxid uhličitý
CO	oxid uhelnatý
FKK	fluidní katalytické krakování
SMC	sheet moulding compound – polyester se skleněnými vlákny

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 – Obecný strukturní vzorec polyolefinů. Zdroj skriptu MCh II.
- Obr. 2 – Strukturní vzorec PP. Zdroj skriptu MCh II.
- Obr. 3 – Strukturní vzorec PVC. Zdroj skriptu MCh II.
- Obr. 4 – Strukturní vzorec PA6. Zdroj skriptu MCh II.
- Obr. 5 – Strukturní vzorec PA66. Zdroj skriptu MCh II.
- Obr. 6 – Strukturní vzorec nomexu. Zdroj skriptu MCh II.
- Obr. 7 – Strukturní vzorec kevlaru. Zdroj skriptu MCh II.
- Obr. 8 – Světová a evropská výroba plastů v období 1950 – 2013. Zdroj Plastics Europe.
- Obr. 9 – Spotřeba plastů pro obaly, stavebnictví, elektroniku a ostatní v roce 2013. Zdroj Plastics Europe.
- Obr. 10 – Viskozita a ITT u LDPE v závislosti na vytlačovacích cyklech. Zdroj Science Direct.
- Obr. 11 – Monobloky berlí vstříkované z regranulovaného PP. Zdroj MM průmyslové spektrum.
- Obr. 12 – Plastová paleta z recyklovaného materiálu. Zdroj Obal centrum s.r.o.
- Obr. 13 – Zatravňovací dlažba společnosti Puruplast. Zdroj Puruplast.
- Obr. 14 – Zahradní kompostér společnosti Puruplast. Zdroj Puruplast.
- Obr. 15 – Regranulát společnosti Fatra. Zdroj Fatra.
- Obr. 16 – Ohraničovací páska z regranulátu: Hasiči – vstup zakázán. Zdroj Marbol.
- Obr. 17 – Batoh Mimer 22L. Zdroj Scandinavia sport & fashion shop.
- Obr. 18 – Podlahové desky z PVC recyklátu. Zdroj Emporo.
- Obr. 19 – Komponenty pro dopravní značení z recyklovaného PVC. Zdroj Replast.
- Obr. 20 – Střešní krytina Capacco. Zdroj MPS Semily.

