

# RECYKLACE TERMOPLASTŮ, TERMOSETŮ A PRYŽÍ

## TERMOSETY

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

[pospisi@polymer.cz](mailto:pospisi@polymer.cz)

# Časový plán

1	Úvod do předmětu, legislativa a názvosloví, anglická terminologie, literatura.
2	Sběr, identifikace třídění odpadu. Operace na suché cestě.
3	Recyklace – na mokré cestě
4	Zpracování v tavenině a příbuzné operace
<b>5</b>	<b>Recyklace termosetů. Recyklace PET.</b>
6	Recyklace vulkanizátů.
7	Chemická recyklace.
8	Metody termického rozkladu. Energetické využití.
9	Problémy a perspektivy recyklace a likvidace polymerního odpadu.
10	Recyklace versus biodegradace. Praktické příklady z literatury a praxe.
11	Praktická ukázka filtračního testu PETP a PE (PIB)
<b>12</b>	<b>EXKURZE I (PETKA CZ) – RECYKLACE PET</b>
<b>13</b>	<b>EXKURZE I I (SPALOVNA BRNO) – ENERGETICKÉ VYUŽITÍ ODPADŮ</b>

# Syllabus „Makromolekulární chemie“

## Polymery připravované polykondenzací

- **Polyestery**
- **Polyuretany**
- **Epoxidy**
- **Fenolformaldehydové pryskyřice**
- **Močovinoformaldehydové pryskyřice**
- **Melaminoformaldehydové pryskyřice**

# Slovníček na úvod

<b>Jazyk</b>	<b>výraz</b>
<b>Čeština</b>	<b>Termosety</b>
<b>Němčina</b>	<b>Duroplaste</b>
<b>Angličtina</b>	<b>Thermosets</b>

# ČSN 64 0003 Plasty – Zhodnocení plastového odpadu – Názvosloví

Česky	anglicky
<del><b>Primární recyklace plastů, primární recyklování plastů</b> Proces, při němž se z plastového odpadu získává materiál či výrobek z tohoto materiálu, který má stejné nebo podobné vlastnosti jako materiál či výrobek původní</del>	<b>Primary recycling</b>
<b>Sekundární recyklace plastů, sekundární recyklování plastů</b> Proces, při němž se z plastového odpadu získává materiál či výrobek, jehož vlastnosti jsou značně odlišné od materiálu původního	<b>Secondary recycling</b>

# ČSN 64 0003 Plasty – Zhodnocení plastového odpadu – Názvosloví

Česky	anglicky
Fyzikální recyklace plastů, fyzikální recyklování plastů	Physical recycling
Chemická recyklace plastů, chemické recyklování plastů, rekonstituce plastového odpadu	Reconstitution of plastic waste, <u>Chemical recycling – běžně se používá, ale není v této normě</u>
<del>Surovinové zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na suroviny surovinové využití plastového odpadu</del>	<del>Transformation of plastic waste into raw materials</del>
<del>Energetické zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na energii, energetické využití plastového odpadu</del>	<del>Transformation of plastic waste into energy</del>

# Regenerát versus recyklát

Česky	anglicky
<b>Regenerát z vlastních zdrojů</b> Materiál získaný z vlastního technologického odpadu, určený pro použití uvnitř podniku	<b>Reworked plastic</b>
<b>Regenerát z vnějších zdrojů</b> Materiál z technologického odpadu, zpracováváný nebo přepracováváný mimo podnik, v němž vznikl	<b>Reprocessed plastic</b>
<b>Recyklovaný plast</b> Materiál získaný recyklováním UŽIVATELSKÉHO plastového odpadu, tento materiál je většinou předmětem dalších zpracovatelských operací vedoucích k výrobku	<b>Recycled plastic</b>

# Termosety

Ne všechny polymery připravované polykondenzací jsou TERMOSETY!!!

- PETP, PBTP
- PA 6.6, PA 6.12 .....
- PC (polykarbonáty)
- .....

Polyadice X Polykondenzace!!!



# Thermosety

Ne všechny polymery připravované polykondenzací jsou TERMOSETY!!!

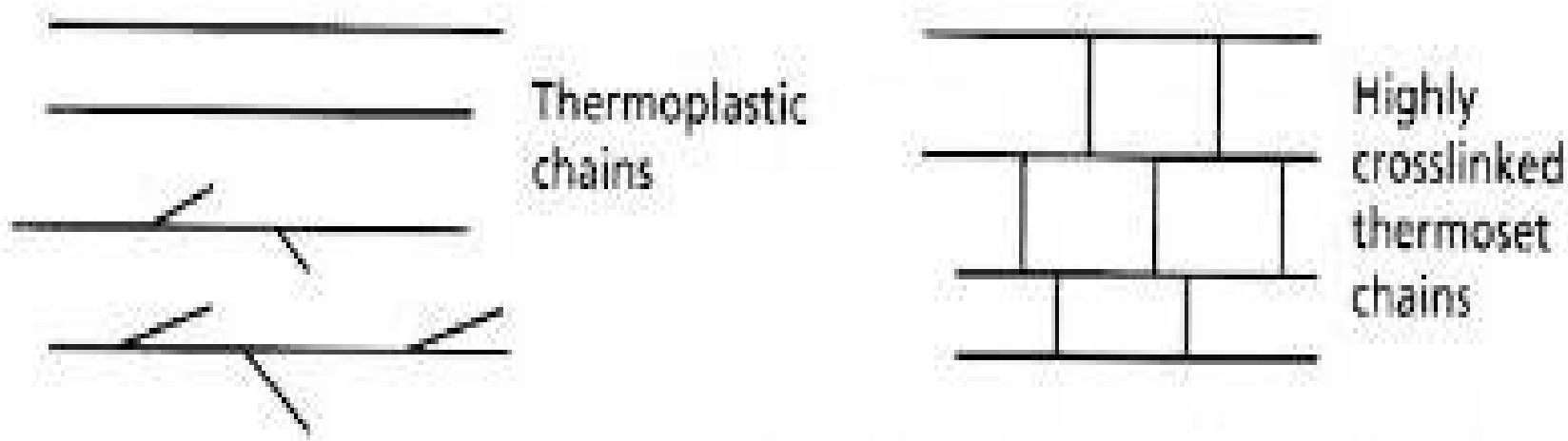


Figure 2.4 Arrangements of thermoplastic and thermoset molecular chains

# Termosety

Table 2.6 Common thermoset materials

Thermoset Polymer	Application	Lifetime range
Epoxy	Adhesives, electrical insulation	10 years +
Melamine-formaldehyde resin	Heat resistant laminate surfaces, i.e., kitchen worktops	10 years +
Phenolic	Heat resistant handles for pans, irons, toasters	10 years +
Polyurethane (PU)	Rigid or flexible foams for upholstery and insulation	10 years +
Unsaturated polyesters	Partitions, toaster sides, satellite dishes	10 years +

Kde jsou  
**TERMOSETY**  
Ještě  
používány  
pro  
krátkodobé  
aplikace?

Které  
termoplasty  
by je mohly  
nahradit  
v krátkodobých  
i dlouhodobých  
aplikacích?

# Termosety a recyklace?

- Až do nedávna byla považovány na **NERECYKLOVATELNÉ** > to snižovalo a snižuje jejich současné uplatnění na trhu
- Snad jedině u **polyuretanů (PUR)** lze uvažovat o **SOLVOLÝZE** > čím? > **CHEMICKÁ RECYKLACE**
- **Další možnost pro PUR: REKONSTITUCE** (jedna z úloh ve skriptech UTB Zlín)

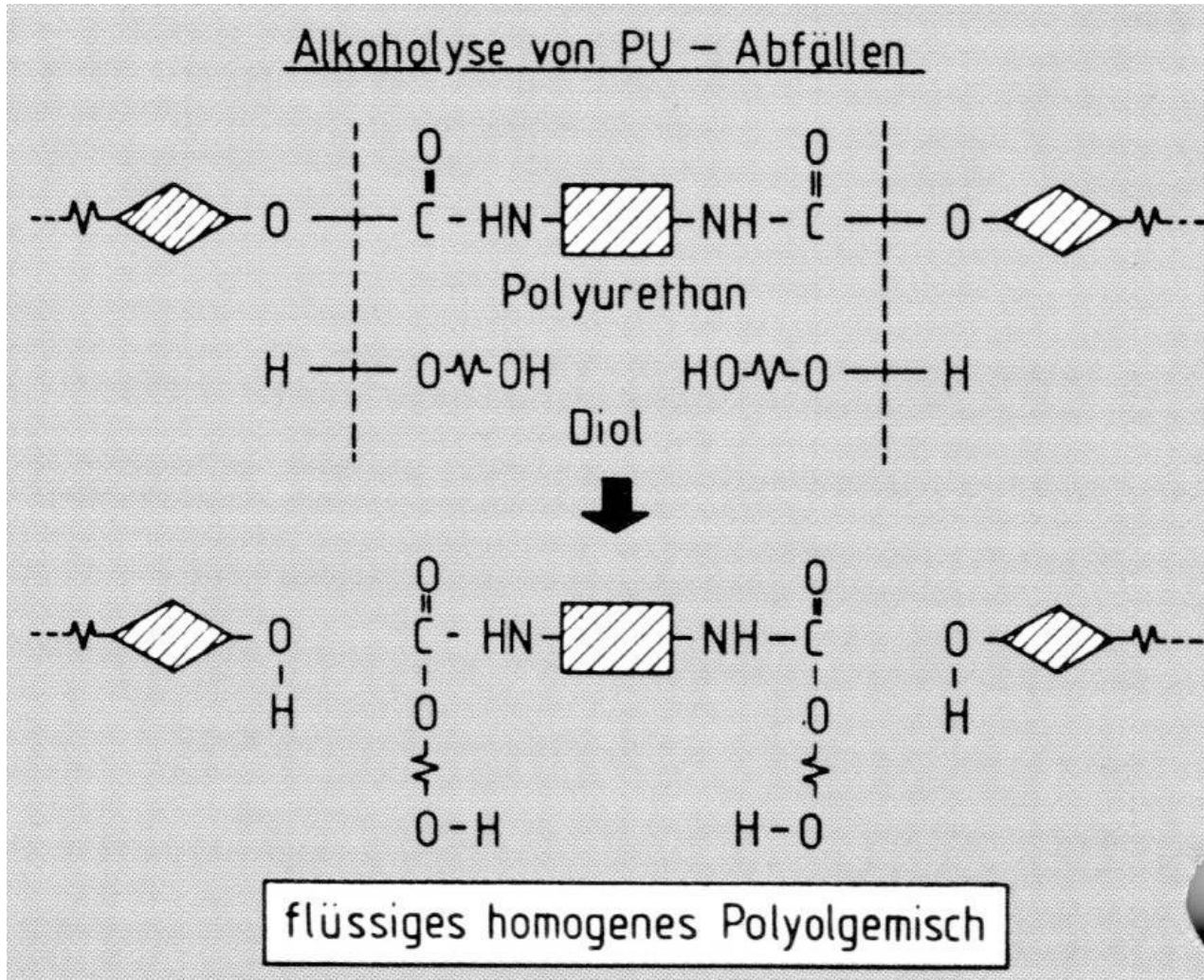
# Termosety a PROBLÉMY recyklace

- Thermosetting polymers cannot be remoulded or reprocessed by remelting
- The majority of material in many thermoset composites is inorganic glass reinforcement and mineral fillers
- A wide range of reinforcements and fillers are used in thermoset composite materials and these are present in varying proportions
- Thermoset composite waste is likely to be contaminated and often contains metal inserts or fasteners.

## Jak se tedy recyklují?

- grinding and re-use
- selective chemical degradation
- pyrolysis and re-use
- incineration with energy recovery.

# Alkoholýza PUR



# REKONSTITUCE PUR

## VORAMER (DOW, [www.dow.com](http://www.dow.com)):

- Průmyslové adhezivo – pojivo na bázi PUR složek
- Použití pro PUR, ale i pro vulkanizáty
- Pro lehčený PUR je objemový poměr cca. 80/1 = PUR/ VORAMER

**VORAMER\*** Industrial Adhesives and Binders can be used as binder in a variety of recycling applications, bonding together different kinds of shredded materials such as rubber, flexible polyurethane foams, EVA, cork and gravel. VORAMER binders are based on Dow's prepolymer technology and expertise. These prepolymers can be MDI, MDI/TDI and TDI based.

# Termosety a recyklace?

- Pokud neobsahuje cenné plnivo: Pomlet a využít jako plnivo (tím se nebudeme zabývat)
- Pokud obsahuje cenné plnivo:
  - Pomlet
  - Odtřídit matrici a využít jako plnivo
    - Odtřídit plnivo a znovu použít

# Odtřídít plnivo a znovu použít

Česky	Anglicky
Vyztužený termosetický útvar určený k tvarování (používá se výraz PREPREG)	Sheet moulding compound
<b>Obvykle ve tvaru plošného útvaru</b>	<b>ZKRATKA: SMC</b>

Používá se u epoxidových nebo (častější) polyesterových odpadů vyztužených skleněnou tkaninou nebo netkanou rohoží.

**Pochopitelně až potom, co jsou vytvrzeny!**

**Výtežnost vláken: 10 – 30 %**

**K drcení jsou používány KLADIVOVÉ MLÝNY nebo drtiče se zvláště odolnými noži**



# Typické receptury SMC

## SUPERLEVNÁ RECEPTURA (hodně CaCO<sub>3</sub>)

Material	Quantity (%)	Function
Calcium carbonate	48	Filler
Fibreglass (25 mm lengths)	28	Reinforcement for strength and stiffness
Polyester	13	Polymer matrix
Low-profile additive	8	Shrinkage compensator for Class A surface
Magnesium oxide	2	Thickening agent
Additives	1	Catalyst, mould release, pigment

## DRAHÁ RECEPTURA (BEZ CaCO<sub>3</sub>)

Material	Quantity (%)	Function
<del>Calcium carbonate</del>	<del>48</del>	<del>Filler</del>
Fibreglass (25 mm lengths)	28	Reinforcement for strength and stiffness
Polyester	13	Polymer matrix
Low-profile additive	8	Shrinkage compensator for Class A surface
Magnesium oxide	2	Thickening agent
Additives	1	Catalyst, mould release, pigment

# Úspora použitím recyklátu u receptury SMC

**Table 11.6.** Weight savings for a 9 kg SMC hood when using SMC recyclate. (Adapted from SMCAA literature.)

Recycle content	10%	15%	25%
Weight reduction (%)	-4.7	-6.7	-9.8
Weight reduction (kg)	0.43	0.6	0.9

A hood with a 25% recyclate content weighs 7.7 kg compared to 9 kg for a virgin SMC part.

# Kladivový mlýn (wikipedia)



14. 10. 2014

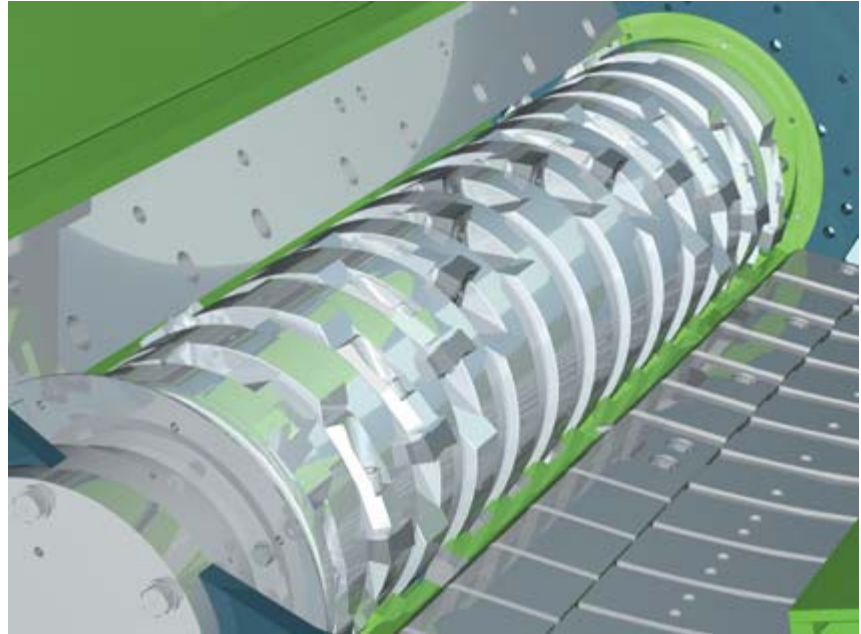
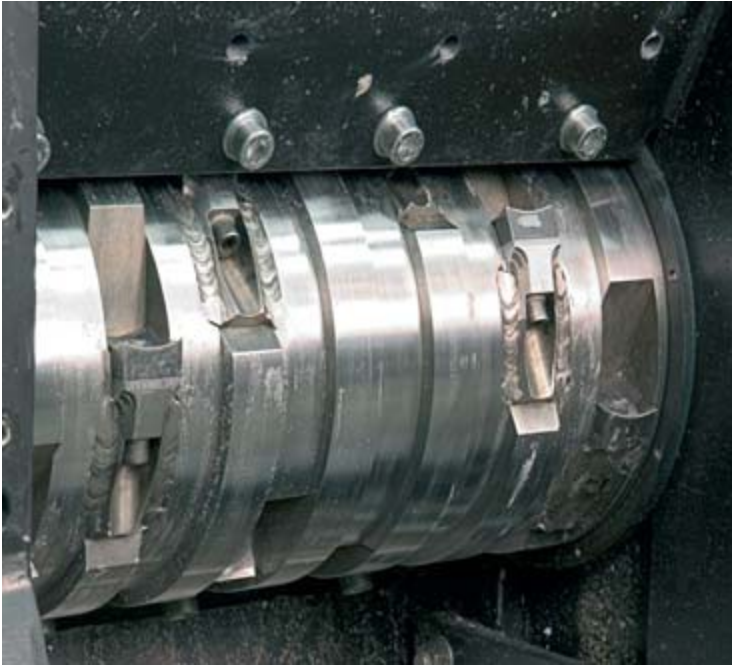
Recyklace plastů & pryží MU PŘF  
5 2014

19

# Kladivový mlýn (wikipedia)



# Drtič velkých kusů, drtič na hrubo (Shredder)



# Znovu použít – ale kde?

- **Mletá matrice**
  - Plnivo do stejného materiálu
  - Plnivo pro termoplasty
- **Odtříděné plnivo**
  - Plnivo do stejného materiálu

- **Universities combine in thermoset recycling research project.**
- **British Plastics & Rubber, July, 1995**

**THE universities of Nottingham and Brunel are collaborating in a [pounds]600,000 project to develop recycling techniques for thermoset polymer composites**

- **The RRECOM project -- the acronym stands for recycling and recovery from composites materials -- is funded under the LINK structural composites programme, with support from the DTI and the Engineering & Physical Sciences Research Council. Half the costs will be met by the 16 private sector companies that are participating in the scheme.**
- **Nottingham will work on energy recovery processes and recycling of incombustible materials. Brunel will examine fragmentation techniques aimed at producing reinforcing fillers.**
- **Further details from the project manager, Dr Steve Pickering at Nottingham University on 01159 513785.**

- **Thermoset scrap study.**
- **British Plastics & Rubber, February, 1997**
- Brunel University and the University of Nottingham are jointly working on a research programme to study ways of dealing with thermoset scrap.
- The Brunel programme, led by Dr Peter Hornsby and Professor Mike Bevis, is concentrating on size reduction and the use of scrap as a functional filler in polymeric matrices. **In commercial trials, Birkbys Plastics is now moulding an existing automotive component in a thermoplastic reinforced with scrap thermoset filler.**
- Birkbys sees the exercise as an important step towards vehicle recyclability. The work is part of the RRECOM - recycling and recovery from composite materials - project that is supported through the LINK structural composites programme, with funding from the DTI and others. Sixteen collaborating...



- **Universities combine in thermoset recycling research project.**
- Publication: [British Plastics & Rubber](#)  
Date: [Saturday, July 1 1995](#)  
**THE universities of Nottingham and Brunel are collaborating in a [pounds]600,000 project to develop recycling techniques for thermoset polymer composites.**
- **The RRECOM project -- the acronym stands for recycling and recovery from composites materials -- is funded under the LINK structural composites programme, with support from the DTI and the Engineering & Physical Sciences Research Council**

- **Thermoset recycling project.(ENVIRONMENTAL ISSUES)**

- Publication: High Performance Plastics

- Date: Monday, August 1 2005

A research project underway in the UK is looking at ways of **recycling thermoset-based FRPs in the automotive industry.**

- Entitled **Recycling Thermoset Composites (RECCOMP)**, it is a **Department of Trade and Industry (DTI)-funded programme worth about 880 000 [pounds sterling] over three years.** It is being led by **SIMS Group UK Ltd.**
- The project is aimed at improving the UK's ability to respond to environmental legislation on recycling of waste from FRPs. Industry, in particular the automobile sector, is a significant consumer of non-recyclable thermoset FRPs, 85% o

# **Která vlákna má smysl recyklovat? UHLÍKOVÁ!**

R.E. Allred, L. D. Busselle, J. M. Shoemaker

## **Catalytic Process for Reclamation of Carbon Fibres from Carbon/Epoxy Composites**

SPE Annual Recycling Conference 1999

<http://www.plasticsresource.com/recycling/ARC99/Allred.htm>

# **Čím to katalyzují ale neříkají!**

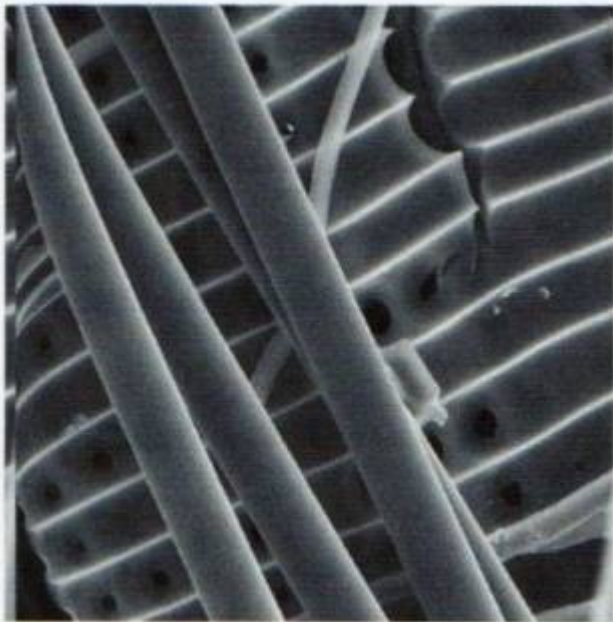


Figure 2. SEM micrograph of residual resin flake in the background with carbon fibers in the foreground (1200x).

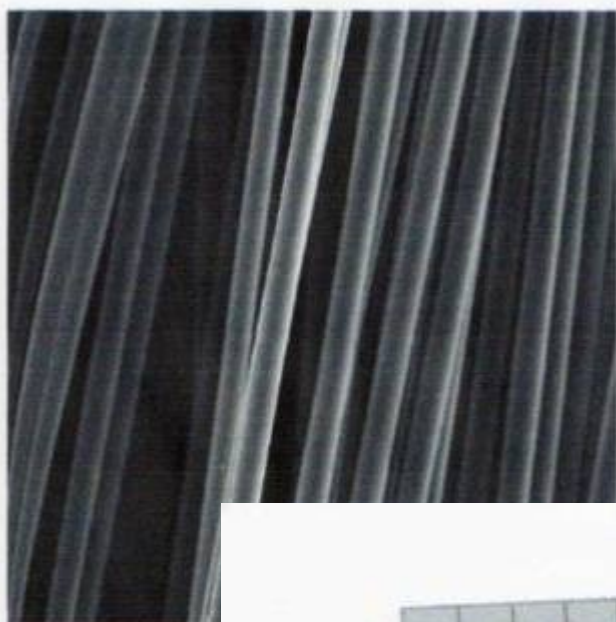
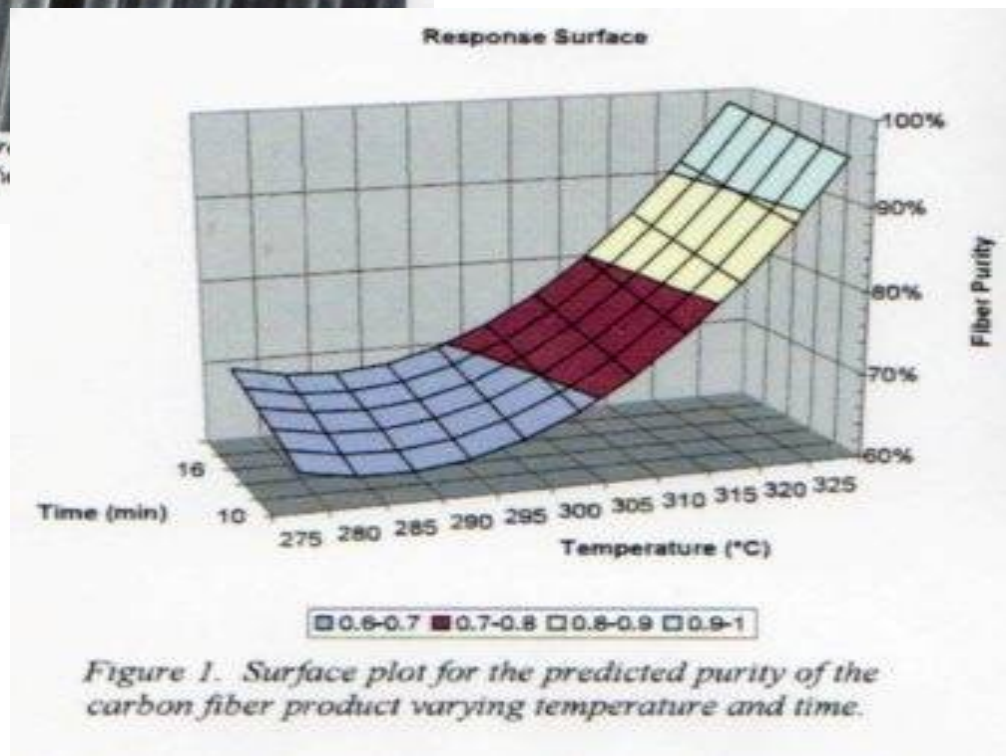


Figure 3. SEM micrograph of carbon fibers (0.22% wt).



# Snad je to pravda?

## Trek už recykluje kompozit

Značka Trek je prvním výrobcem kol, který zavedl recyklaci karbonového vlákna. Ve spolupráci se společností Materials Innovation Technologies se mu podařilo vyvinout technologii, která umožňuje znovu zpracovat všechny typy jím používaných materiálů. Recyklační proces zpracovává nejen reklamované díly, ale především přebytky vznikající při samotném výrobním procesu. Zpracovaný materiál je nyní používán k vyztužování termoplastů, ale v budoucnosti by se měl stát plnohodnotným základem pro aplikaci v leteckém a automobilovém průmyslu i v dalších odvětvích. Tento krok nelze než vítat, protože jím je karbon – aspoň v podání Treku – zbaven další ze svých nevýhod, totiž nelehké recyklace.

## Recyklace C-vláken z kompozitů

Uhlík je základem prakticky všeho, co nás obklopuje. Počínaje veškerými organickými sloučeninami, přes celou řadu anorganických látek, až po různé modifikace samotného přírodního uhlíku. Příčinou této obrovské variability je schopnost uhlíku ochotně na sebe vázat další lehké atomy, včetně sebe sama. A stejně jako příroda začali těchto unikátních vazebných schopností využívat i vědci k výrobě nejrůznějších umělých materiálů.

Mezi nejrozšířenější patří uhlíková vlákna. Vykazují zejména vysokou tuhost a pevnost v tahu, odolnost vůči teplotním změnám a chemikáliím a nízkou hmotnost. Tato kombinace vlastností je vhodná zejména pro letecký průmysl. Nyní jsou kompozity na bázi uhlíkových vláken nedílnou součástí nejen letadel, ale také větrných elektráren, automobilů či sportovních potřeb.

Výborné vlastnosti uhlíkových vláken jsou však draze vykoupeny jejich výrobní cenou. Navzdory širokým možnostem využití proto zůstávají uhlíková vlákna doménou výrobků, u nichž nehraje cena zásadní roli. Výhledově bychom se však s nimi mohli setkávat častěji. Vědci společnosti Siemens totiž vyvinuli způsob, jak efektivně recy-

klovat uhlíková vlákna z vyřazených kompozitů, tvořených kromě samotných vláken ještě polymerní maticí.

V současné době se uhlíková vlákna z těchto kompozitů recyklují tepelným rozkladem. Při něm jsou kompozity zahřáty na vysokou teplotu, při níž se spálí polymerní část kompozitu, a dojde tak k oddělení uhlíkových vláken. Tato metoda však má negativní vliv na vlastnosti vláken, protože po spálení polymerů mohou být vlákna různě spletená či pokroucená, což omezuje jejich další využití. Vědci proto šli na věc z druhé strany a využili chemických vlastností polymerů. Během speciálního procesu, při němž jsou kompozity pod tlakem zahřáty na 200 °C, se polymery přeměňují na alkoholy tvořené menšími molekulami, jež se pomocí vody odloučí od uhlíkových vláken. Výhodou metody je nejen nižší energetická náročnost a nulová spotřeba toxických rozpouštědel, ale zejména její šetrnost vůči samotným uhlíkovým vláknům. Ta jsou na konci procesu prakticky netknutá a zachovávají si původní velikost a tvar, včetně nepoškozeného povrchu. Mechanické vlastnosti vláken jsou tedy recyklací ovlivněny naprosto minimálně.

Aby však mohla být metoda používána ve větší míře, musí vědci ještě vyřešit, jak využít recyklovaná vlákna k výrobě produktů a součástek, jež mají jiné rozměry a tvar, než původní komponenty.

([www.scienceworld.cz](http://www.scienceworld.cz))

-nav-

# Která vlákna má smysl recyklovat a která asi ne?

## Má smysl

- UHLÍKOVÁ
- ČEDIČOVÁ
- SKLENĚNÁ vyšší jakosti

## NEMÁ smysl

- SKLENĚNÁ odpadní (směs různých jemností, povrchových úprav a druhů skla)

# Přibližné cené vláken

<b>Vlákno</b>	<b>Cena (EUR/kg)</b>
<b>UHLÍKOVÁ</b>	<b>20 – 25</b>
<b>ČEDIČOVÁ</b>	<b>3,5 - 5,2</b>
<b>SKLENĚNÁ vyšší jakosti</b>	<b>1,3 – 1,6</b>

**Cena je závislá na odebraném množství a na povrchové úpravě**



# Příklad separovaného skleněného vlákna po recyklaci SMC (patrně vyztuženo netkanou rohoží)





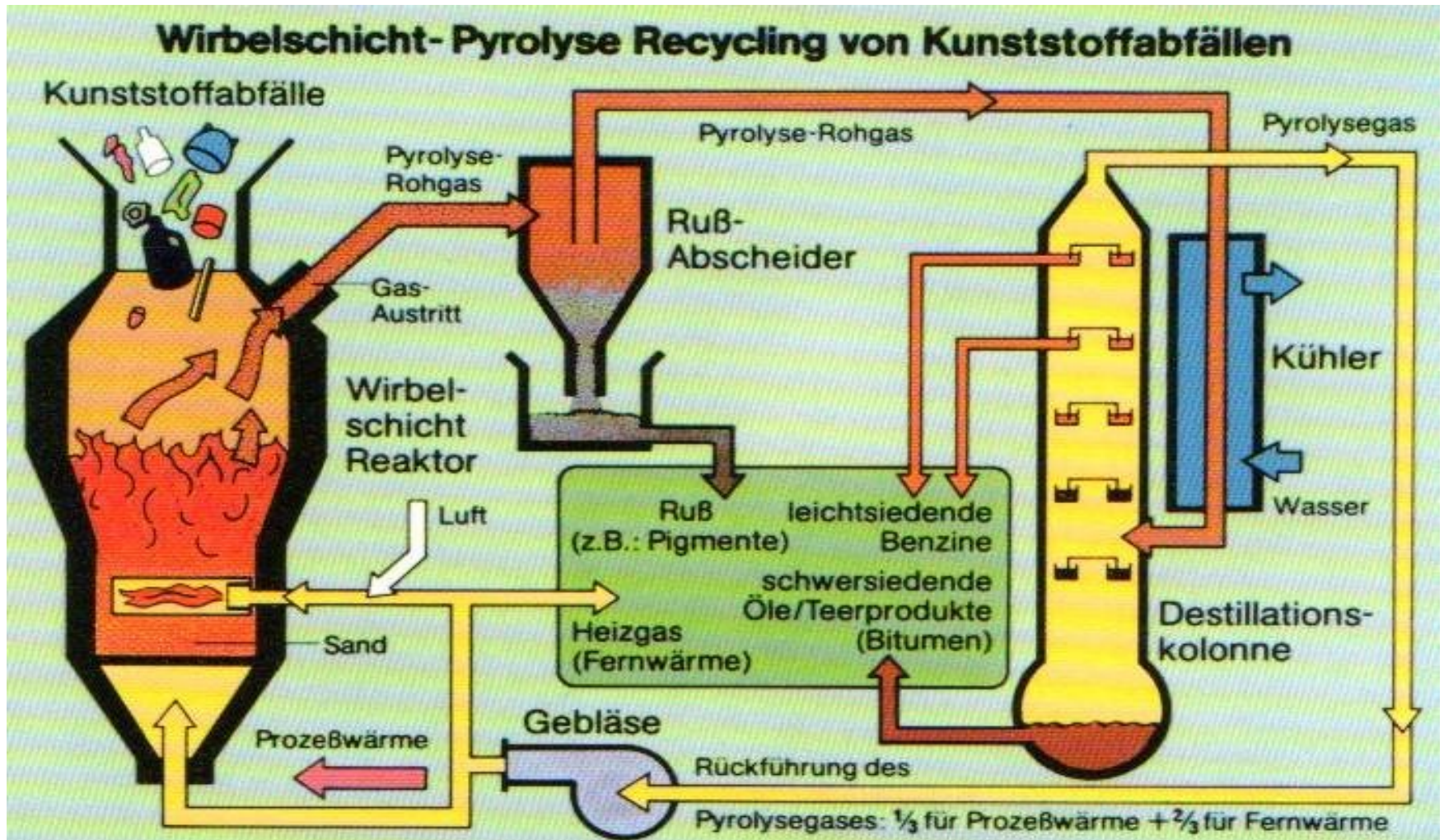
# Má smysl zabývat se recyklací SMC?

## MÁ!

**Odhad ZO ROKU 2007:**

- **V DOPRAVNÍ TECHNICE je v Evropě použito cca. 145 000 t SMC ročně**
- **Polovina tohoto množství připadá na osobní automobily**
  - Cca. 120 kg plastů/jedno auto
  - 20 % z toho jsou KOMPOZITY!

# Co dnes dominuje u recyklace termosetů? Energetické využití!



# Je šancí PLASTBETON?

- **Co to je plastbeton?**
- **Kde se používá?**
- **Kdo ho v tuzemsku vyrábí?**
- **Jaké má složky?**
- **Jaký termosetický materiál by bylo možno takto recyklovat?**