

RECYKLACE TERMOPLASTŮ, TERMOSETŮ A PRYŽÍ

TERMOSETY

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

TAK TOMU MOC NEVĚŘÍM. Co vy?

Larvy, které milují plasty

Planetu Zemi zahlcují plasty. Jen letos se jich v USA vyprodukovalo na 33 milionů tun. Ve světových oceánech jich pak skončilo na devět milionů tun. S odstraněním plastů by nám ovšem mohly výrazně pomoci larvy potemníka

Wei-Min Wu ze Stanfordu a jeho spolupracovníci navrhuji použití k zastavení plastové vlny moučné červy. Zjistili totiž, že larvy potemníků moučných jsou ochotné požírat polystyren a podobné umělé hmoty. Mikrobi v jejich střevech dovedou polystyren rozložit a zužitkovat.

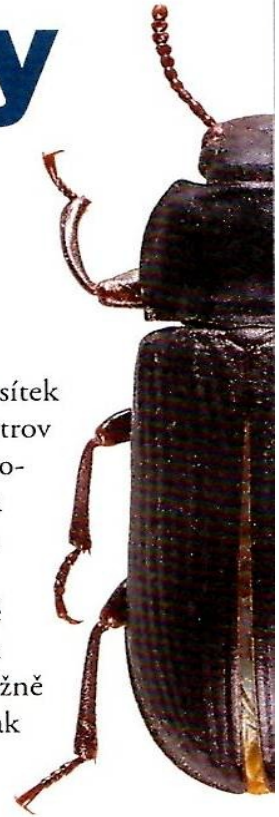
Bylo to překvapení, ale rozhodně příjemné. Stovka moučných červů v laboratorních podmínkách sežere kolem 35 miligramů polystyrenu za den. Vše nasvědčuje tomu, že se mouční červi mohou krmit umělými hmotami, aniž by to mělo viditelné důsledky na jejich zdraví.



Také jejich exkrementy byly podrobeny důslednému zkoumání. Podle dosavadních zjištění to vypadá, že takto přetrávený plast je přirozeně rozložitelný a mohl by se v budoucnu používat například na hnojení.

Dobré výsledky nyní vědce ze Stanfordu povzbudily také k hledání mořského ekvivalentu moučných červů.

V Pacifiku se již několik desítek let tvoří tzv. Odpadkový ostrov sestávající z drobných plastových částic, jehož plocha je podle některých odhadů až milion čtverečních kilometrů. Kvůli své lákavé barevnosti se pak odpadem živí nejen ptáci, ale také běžně lovené ryby – a toxiny se tak dostávají zpět do lidského potravního řetězce. **100+1**



Potemník moučný

Potemník je velmi běžný brouk, který se vyskytuje především v oblastech obydlených člověkem. Rozmnožuje se snadno a ve velkých počtech. Je

škodlivý především pro zemědělskou produkci, protože jeho larvy mají obrovský apetit a živí se sklizeným obilím. **100+1**



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
5	Recyklace termosetů.
28. 10.	STÁTNÍ SVÁTEK
4. 11.	PŘEDNÁŠKA NEBUDE
11. 11.	Recyklace vulkanizátů.
18. 11.	Recyklace PET.
19. 11.	EXKURZE II (SPALOVNA BRNO) – ENERGETICKÉ VYUŽITÍ ODPADŮ > 19. 11. 2015
25. 11	EXKURZE I (PETKA CZ) – RECYKLACE PET > 25. 11. 2015
2. 12.	Metody termického rozkladu. Energetické využití. Chemická recyklace.
9. 12.	Problémy a perspektivy recyklace a likvidace polymerního odpadu.
16. 12.	Recyklace versus biodegradace. Praktické příklady z literatury a praxe.
13	EXKURZE III (SVITAP) – MATERIÁLOVÁ RECYKLACE V TAVENINĚ & ZPRACOVÁNÍ RECYKLOVANÉHO PET ???

Syllabus „Makromolekulární chemie“

Polymery připravované polykondenzací

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

Slovníček na úvod

Jazyk	výraz
Čeština	Termosety
Němčina	Duroplaste
Angličtina	Thermosets

ČSN 64 0003 Plasty – Zhodnocení plastového odpadu – Názvosloví

Česky	anglicky
Primární recyklace plastů, primární recyklování plastů 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	Primary recycling
Sekundární recyklace plastů, sekundární recyklování plastů Proces, při němž se z plastového odpadu získává materiál či výrobek, jehož vlastnosti jsou značně odlišné od materiálu původního	Secondary recycling

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>
Surovinové zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na suroviny surovinové využití plastového odpadu	Transformation of plastic waste into raw materials
Energetické zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na energii, energetické využití plastového odpadu	Transformation of plastic waste into energy

Regenerát versus recyklát

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

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!!!

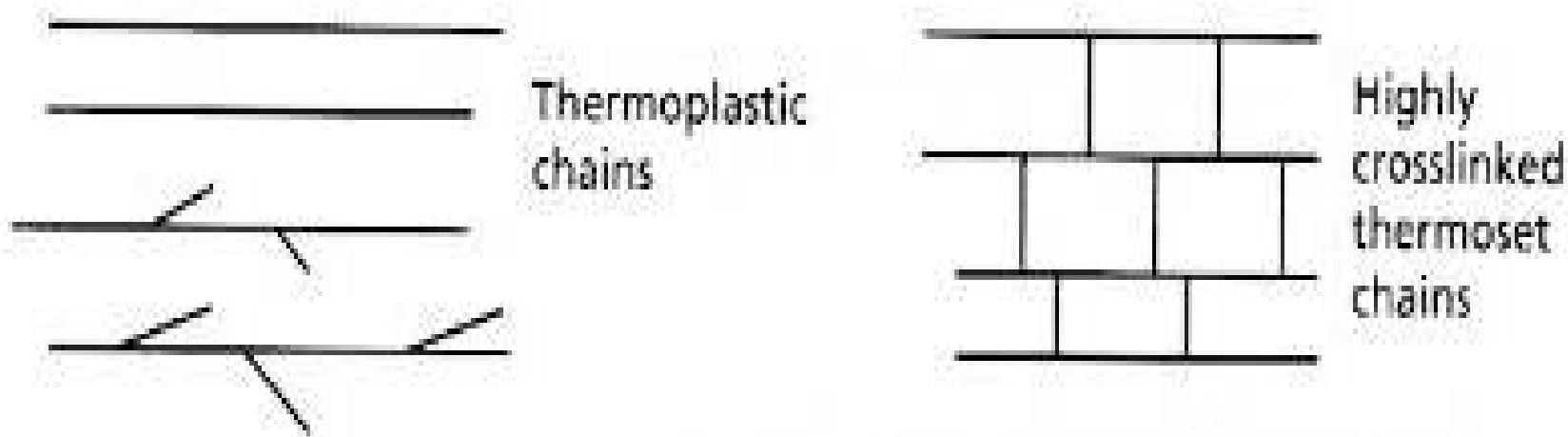


Figure 2.4 Arrangements of thermoplastic and thermoset molecular chains

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)

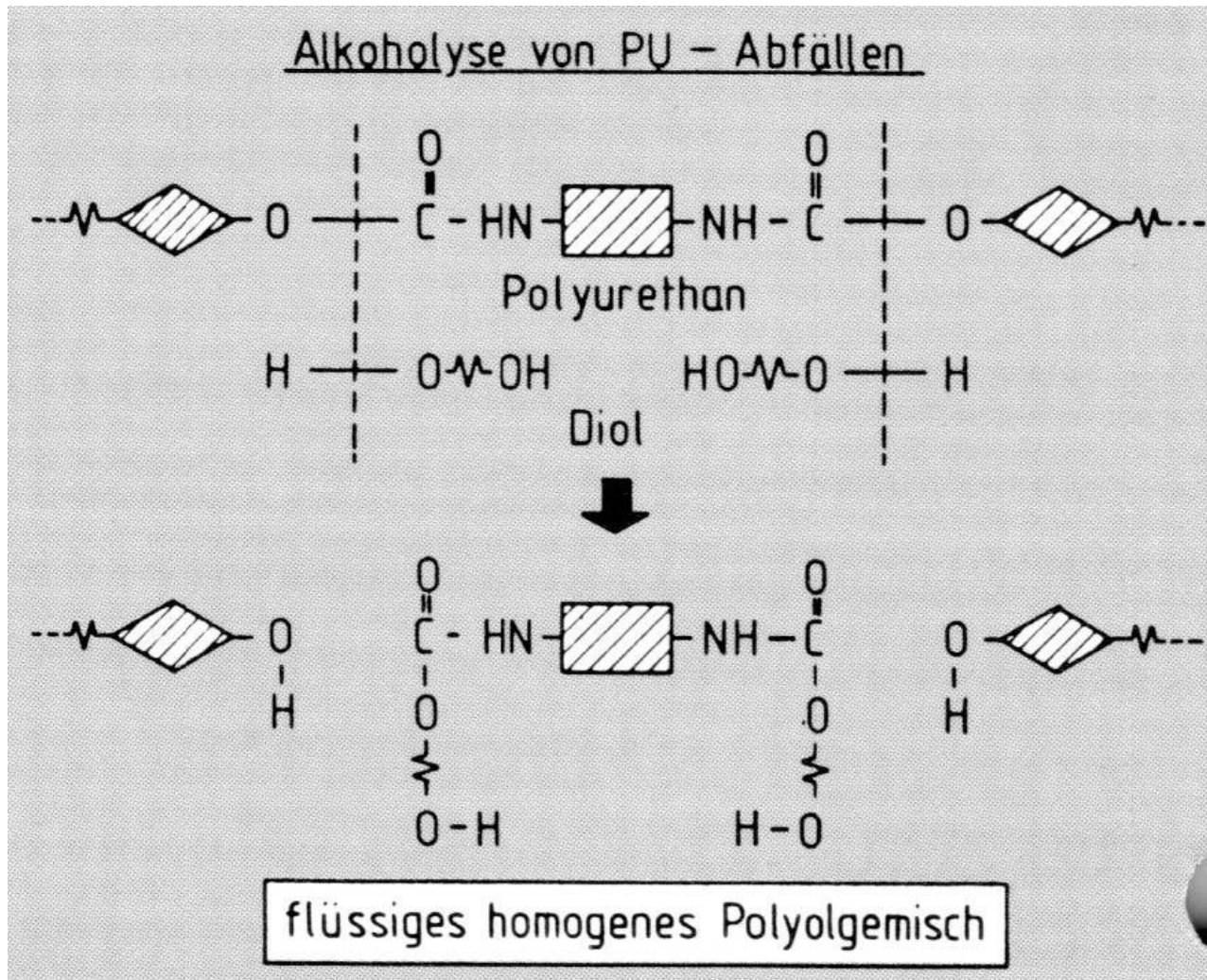
Termosety a PROBLÉMY recyklace

- 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



**Toto je ale
CHEMICKÁ
RECYKLACE**

REKONSTITUCE PUR

VORAMER (DOW, 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
 - Odtřídít matrici a využít jako plnivo
 - Odtřídít plnivo a znovu použít

Odtřídít plnivo a znovu použít

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

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_3)

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_3)

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

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)



21. 10. 2015

RECYKLACE TERMOPLASTŮ,
TERMOSETŮ A PRYŽÍ PŘF MU

5 2015

20

Kladivový mlýn (wikipedia)

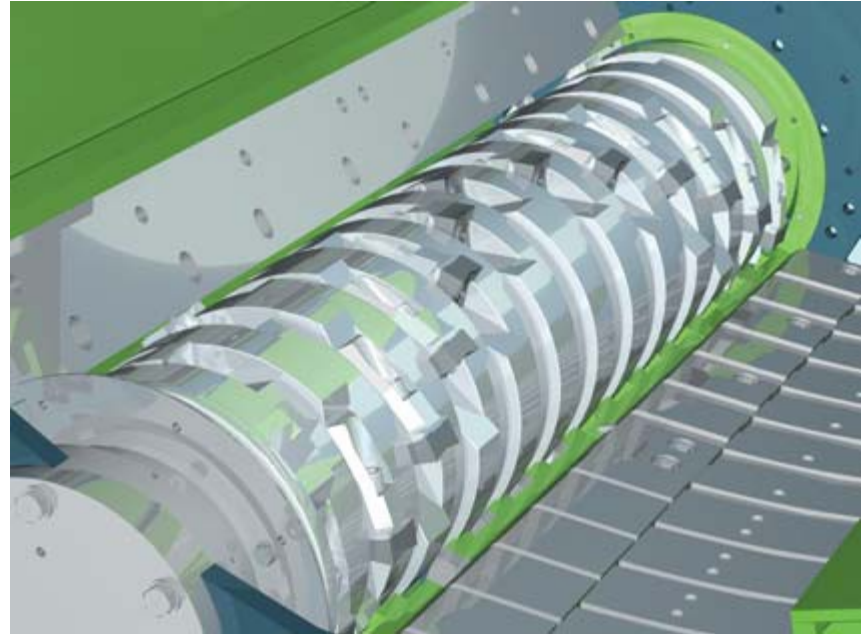
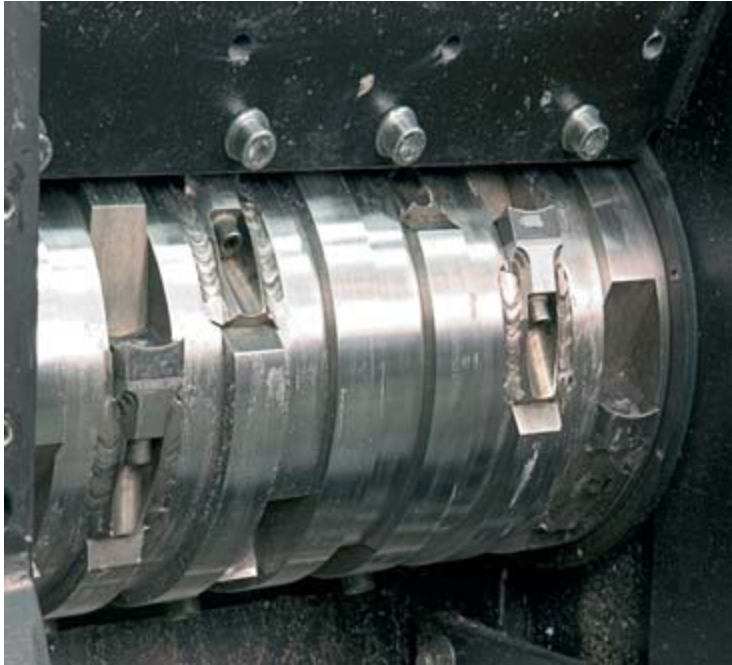


21. 10. 2015

RECYKLACE TERMOPLASTŮ,
TERMOSETŮ A PRYŽÍ PŘF MU
5 2015

21

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!

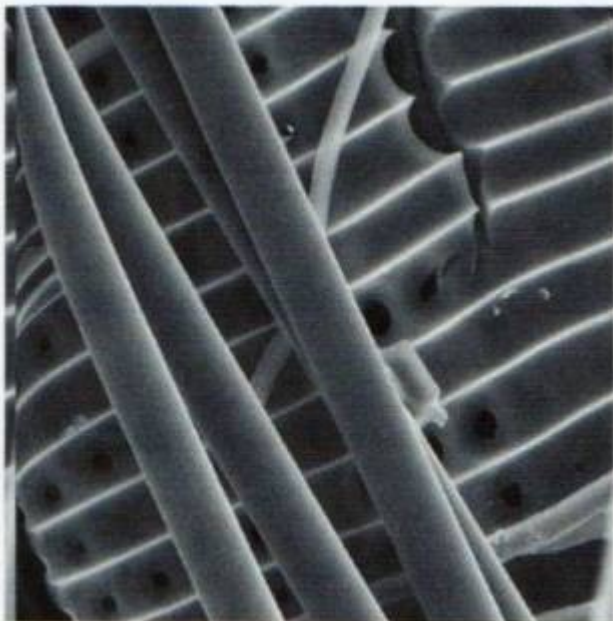


Figure 2. SEM micrograph of residual resin flake in the background with carbon fibers in the foreground (1200x).

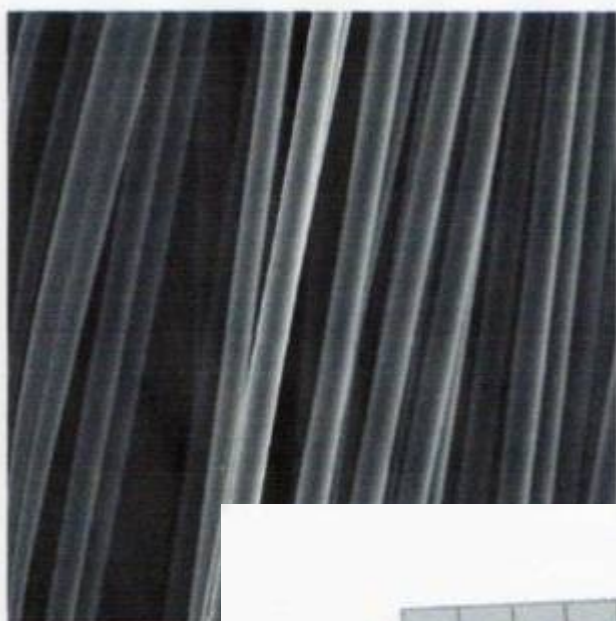
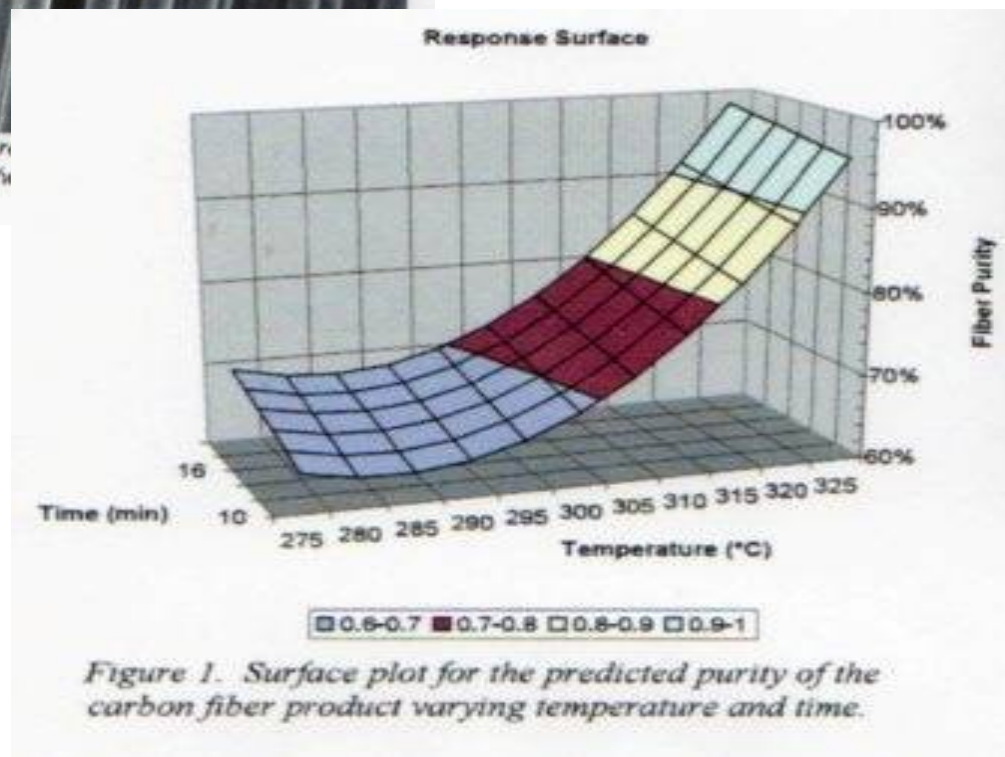


Figure 3. SEM micrograph of carbon fibers at 0.22% magnification.



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.

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

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

Cena je závislá na odebraném množství a na povrchové úpravě

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



21. 10. 2015

RECYKLACE TERMOPLASTŮ,
TERMOSETŮ A PRYŽÍ PŘF MU

5 2015

33



Jak je možno usnadnit separaci vláken?

- **Nabobtnání organickým rozpouštědlem**
 - **Náklady na hygienu a regeneraci rozpouštědla**
- **Povrchově aktivní látkou, která difunduje podél vláken a separuje je od matrice**
 - **Vodná báze, ale poměrně nová věc >**
ŠANCE PRO VÁS!

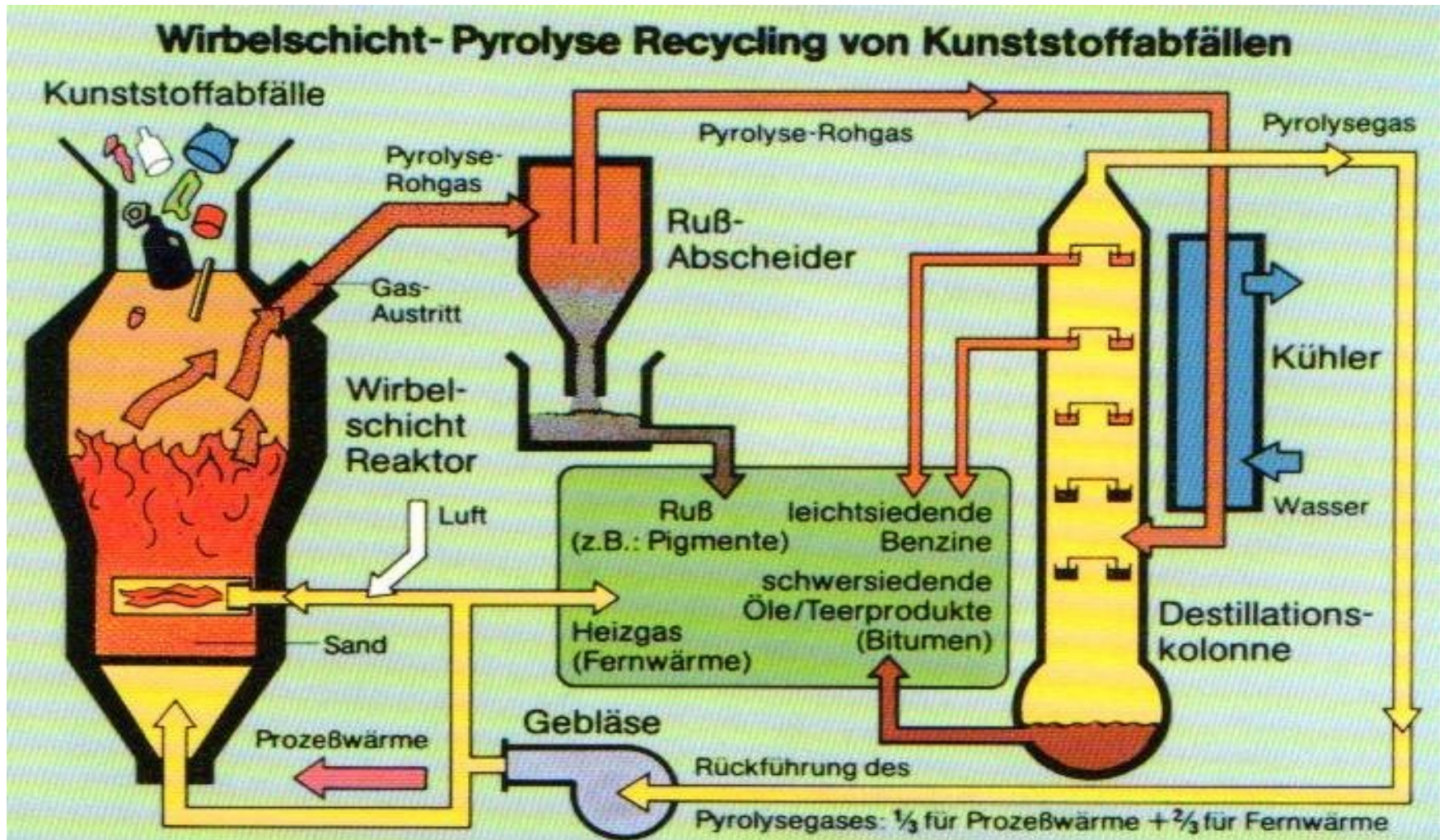
Má smysl zabývat se recyklací SMC?

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!



21. 10. 2015

RECYKLACE TERMOPLASTŮ,
TERMOSETŮ A PRYŽÍ PŘF MU

5 2015

37

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?**

TOTO SE MI ZDÁ ZAJÍMAVÉ. Co vám?

Vědci na **Fakultě chemické, Ústavu chemie potravin a biotechnologií** – **doc. Ing. Jiřina Omelková, CSc. a Ing. Miroslava Zichová**, vyvinuli technologii sloužící k přípravě a **využití drtě z bezbarvých PET lahví, na kterou lze imobilizovat biologicky aktivní látky**. Imobilizace v biotechnologiích představuje „*techniky používané pro fyzikální nebo chemickou fixaci buněk, organel, enzymů nebo jiných proteinů (např. monoklonálních protilátek) na pevný povrch nebo zadržené membránou*“ (2).

Proces přípravy nosiče pro imobilizaci PET lahví spočívá v rozdrcení plastových obalů. Vzniklá drť se dále separuje na dílčí frakce, přičemž částice menší než 0,8 mm se použijí k imobilizaci. Aktivace nosiče pro imobilizaci enzymů proběhne třepáním drtě v kombinaci s acetonem, které trvá v rozmezí 5 až 10 hodin. Získaný nosič pro imobilizaci enzymů se následně vysuší. Enzym se poté aplikuje do reakční směsi