Odolnost plastů vůči degradaci a stárnutí

Recyklace

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

Polymerní materiály se s časem neustále proměňují, dozrávají, stárnou, právě tak jako živé organismy.

Chemickými a fyzikálními metodami lze sledovat časovou závislost změn řady vlastností, změny molekulárních a nadmolekulárních struktur, které o makroskopických vlastnostech rozhodují.

Všechny tyto změny, ať už probíhají **spontánně** nebo jsou **vyvolány** vnějším prostředím, se souhrnně označují jako stárnutí.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- Během života plastů dochází tedy k neúmyslné, ale **nevratné změně jejich struktury a vlastností** vlivem času a vnějších podmínek. Tyto změny bývají označovány jako stárnutí, degradace, odbourávání, znehodnocování, koroze či porušování. Význam těchto pojmů se do určité míry překrývá, ale není úplně totožný. Termín **stárnutí zdůrazňuje časový faktor**, přičemž nemusí nutně docházet ke zhoršování vlastností.
- **Degradace** v úzkém slova smyslu označuje změnu struktury a vlastností polymerů způsobenou rozkladnými reakcemi polymerů.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Odbouráváním** máme na mysli eliminaci nízkomolekulárních látek z makromolekuly.
- Pojmem **znehodnocování** se chápe především zhoršování užitných vlastností působením různých agresivních chemických činidel. Zatěžování silou vede k porušování soudržnosti polymerních materiálů.
- Pro jednotnost je vhodné se přidržet termínu **degradace**.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- Polymery jsou během svého života vystaveny **dvěma různým degradačním etapám.**
- První z nich je krátká, ale velmi intenzivní. Probíhá **ve zpracovatelském stroji**, kdy je tavenina plastu vystavena současně **vysoké teplotě i mechanickému smykovému namáhání**.
- Pokud se tento proces děje v uzavřeném prostoru, nemusí být příliš ovlivněn přítomností vzdušného kyslíku.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Důsledkem** této degradace může být odbourávání makromolekulárního řetězce a uvolňování plynných zplodin – např. u PVC, nebo **štěpení řetězců** doprovázené snižováním molární hmotnosti.
- Štěpení nastane nejčastěji **ve střední části polymerního řetězce,** kde jsou chemické vazby vystaveny největšímu tahu.
- Výsledkem je pak polymer s **nižšími hodnotami molárních hmotností.**

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- U některých polymerů probíhají naopak **síťující pochody**, které mohou být vyvolány záměrně **přidáním vhodných látek**.
- To je případ síťovaného PE či zpracování většiny reaktoplastů.
- **Zpracování polymerní taveniny** tak může velmi podstatně ovlivnit dlouhodobou stabilitu materiálu v pevném stavu. Proto je třeba polymer při zpracování **chránit vhodnými stabilizátory**.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Druhá etapa degradace probíhá v pevném stavu**.
- Může být sice také krátká (např. u nevratných obalů), ale ve většině případů se očekává od plastu dlouhodobá služba.
- Hotový materiál nebo výrobek je pak vystaven v průběhu času řadě **vnitřních a vnějších vlivů**.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- K **vnitřním** vlivům patří **termodynamická nerovnovážnost.**
- K **vnějším** vlivům počítáme zejména teplotu, sluneční záření, vzdušný kyslík, ozon, vlhkost, déšť, oxidy síry a dusíku, prašný spad, agresivní média (plyny, páry, kapaliny), ionizující záření, mechanickou sílu (často proměnlivou) a mikroorganismy.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Fyzikální stárnutí**
- Při zpracování je plast zahřát nad teplotu skelného přechodu nebo roztaven a po dosažení požadovaného tvaru poměrně rychle ochlazen.

- Výsledkem je **nerovnovážný stav** plastu, často „zamrzlý“ či „podchlazený“.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- Hotový výrobek proto **pouhým odležením** mění samovolně svoji strukturu a vlastnosti.
- V pevné fázi probíhají tyto **změny ovšem velmi pomalu** z důvodu **nízké pohyblivosti** polymerních segmentů.
- Změny, ke kterým přitom dochází nazýváme souhrnně **fyzikální stárnutí**.
- Jedním z projevů fyzikálního stárnutí je **zmenšování volného objemu amorfní fáze polymeru**.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Dosmrštění**
- Jiným projevem je dosmrštění, což je **zmenšování rozměrů ochlazeného výlisku**. Podstata dosmrštění je různorodá.
- **Příčinou** je především **dokončované chladnutí** vnitřních objemů předmětu, které kontrahují podle koeficientu teplotní roztažnosti. V případě krystalizujících plastů se na dosmršťování podílí i **postupující krystalizace**.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Dokrystalizace**
- Při **rychlém ochlazení** neměly všechny polymerní segmenty čas zaujmout dokonalé uspořádání krystalického stavu.
- Vzniklé krystaly obsahují **řadu nedokonalostí**, vad. Navíc řada makromolekul byla pro špatnou krystalizační schopnost vypuzena z primárních krystalů a zůstala v amorfním stavu.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- V průběhu času dochází **vlivem tepelných pohybů** k pozvolnému **přeuspořádání** některých úseků makromolekul, **snižování koncentrace defektů** a zdokonalování stávajících krystalů.
- Tím se v průběhu času **zvyšuje stupeň krystalinity polymeru.**
- Navíc některé makromolekuly, které byly zpočátku nekrystalické, procházejí dodatečnou **(sekundární) krystalizací.** Ještě po dlouhé době (týdny, měsíce) se tyto makromolekuly pozvolna uspořádávají a začleňují do existujících krystalů.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- Také tím se zvyšuje stupeň krystalinity.
- Pohyblivost segmentů je **tím vyšší, čím vyšší je teplota**.
- Proto se pochopitelně dokrystalizace urychluje, probíhá-li odležení při zvýšené teplotě.
- Nejrychlejší jsou pak změny při teplotách ležících výše než teplota krystalizace.
- Špatně zkrystalizované segmenty tají, aby byly okamžitě zabudovány do stávajících lamel. Nastává **rekrystalizace**.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Fázové transformace**
- Řada polymerů krystalizuje v **několika krystalických modifikacích stabilních jen v určitém teplotním intervalu**.
- Metastabilní modifikace přecházejí na stabilní cestou fázové transformace, podporované zejména temperací.
- **Temperace** přináší na jedné straně zvýšení pohyblivosti řetězců, snižování počtu vad a tedy zdokonalování krystalů, ale na druhé straně lze pozorovat rozpad krystalitů nebo **dvojčatění** v důsledku vzniku vnitřních pnutí.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Degradace vnějšími vlivy**
- Studium změn, k nimž v polymerech účinkem vnějšího prostředí dochází, ukázalo, že **převážnou podstatou všech degradačních pochodů jsou chemické reakce.**
- V laboratorních podmínkách se degradace často hodnotí podle **absorpce kyslíku v kapalné fázi**, tedy v roztoku či tavenině. To umožňuje chemické změny v polymeru kvantitativně popsat.
- Údaje o degradaci v kapalné fázi však nelze jednoduše rozšířit na chování polymeru v provozní praxi, kdy je materiál v tuhém stavu.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Anizotropní povaha degradace**
- Na rozdíl od kapalného stavu je degradace v pevných polymerech zřetelně **heterogenní nebo i anizotropní**.
- **Vlivy** vnějšího prostředí působí na předměty **vždy z povrchu** a velmi často z jedné strany.
- Při působení prostředí tak vznikají teplotní a koncentrační gradienty.
- Materiál se mění **nejprve v povrchové vrst**vě a teprve později ve větších hloubkách.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Heterogenita degradace** pramení také z **přítomnosti vad, chemických příměsí,** světlocitlivých nečistot, koncentrátorů napětí, specifické nadmolekulární struktury i případné orientace.

- U **semikrystalických** polymerů s dvoufázovou strukturou zasahují **degradační vlivy zpočátku jen polymer v amorfní fázi,** zatímco molekuly v krystalických oblastech jsou před chemickou nebo fotooxidační degradací chráněny.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Chemické přeměny při degradaci**
- Chemické reakce degradačních pochodů jsou výsledkem různých způsobů iniciace.
- **Nejškodlivější jsou řetězové reakce**, k nimž patří zejména **autooxidace**, probíhající při tepelné, fotochemické, mechanické či chemické degradaci, depolymerace při čistě tepelné degradaci či eliminaci chlorovodíku z PVC.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Oxidativní degradace polymerů**
- Prakticky všechny polymerní materiály, jak syntetické tak přírodní, podléhají na vzduchu **samovolným oxidačním reakcím, které někdy označujeme též jako autooxidaci.**
- K oxidaci dochází jak při výrobě a skladování práškového materiálu či granulátu, tak při jejich následném zpracování a použití ve formě hotových výrobků.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- Právě pro tuto náchylnost k degradačním oxidačním reakcím získaly polymery v padesátých a šedesátých letech **pověst málo spolehlivých materiálů**.
- Dnes se, zejména díky vývoji v oblasti syntézy a stabilizace, polymery úspěšně rozšiřují do nových aplikačních oblastí a klade se zvýšený důraz na jejich spolehlivost a dlouhodobou životnost.
- **Tabulka** uvádí pro ilustraci, jaké jsou současné požadavky na životnost některých **typických výrobků z polyolefinů** při aplikacích v různých odvětvích.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Tabulka požadavků na životnost polyolefinů**
- Obaloviny – 1 rok
- Automobily – 10 – 15 let
- Stavebnictví – 50 let
- Inženýrské sítě – 200 let

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Podstata autooxidace**
- Charakteristickým rysem autooxidačních řetězových reakcí je jejich **samovolný průběh**.
- Jinými slovy to znamená, že **během iniciace** vzniknou takové **produkty**, které jsou **schopny další samovolné reakce s nezasaženými molekulami**.
- Škodlivost takových **řetězových reakcí** spočívá v tom, že **jediný iniciační krok** nastartuje **nespočetné opakování** znehodnocovacího procesu zrychlujícího se s časem **exponenciálně**.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Degradace a molární hmotnost**
- I nízký rozsah degradace může způsobit významné **změny fyzikálních vlastností**.
- U lineárních polymerů jako jsou např. polyamidy, jsou fyzikální vlastnosti velmi závislé na molární hmotnosti.
- **U uhlovodíkového polymeru nastane při degradaci praskání řetězce. Zasažena je jen jedna desetitisícina monomerních jednotek, tedy jen 0,01%.**
- **Je-li počáteční polymerační stupeň 10 000, lze výpočtem ukázat, že se tím polymerační stupeň po degradaci zmenší přesně na polovinu, tedy na 5 000.**

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Náchylnost plastů k oxidaci**
- Jednotlivé plasty se navzájem velmi liší svou odolností vůči oxidaci.
- Jako příklad lze uvést polystyrén a polymethylmethakrylát, které jsou poměrně stabilní až do běžných zpracovatelských teplot.
- Naproti tomu **vysoce nenasycené polymery (kaučuky)** se vyznačují vysokou citlivostí ke kyslíku již za mírně zvýšených teplot.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- Tuto nectnost si zachovávají **i v heterogenních styrénových plastech, kde je kaučuku použito jako modifikující přísady.**
- Nenasycená kaučuková složka rozptýlená ve formě jemných částic v matrici PS (u houževnatého PS) nebo v matrici tvořené kopolymerem SAN (u ABS polymerů) způsobuje náchylnost těchto plastů k oxidační degradaci.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Vliv morfologie**
- Rozdíly ve stabilitě vůči oxidaci mohou vznikat nejen díky vlastní chemické rozdílnosti strukturních jednotek u jednotlivých polymerů, ale i u stejného polymeru díky rozdílům ve zvoleném postupu přípravy, která se projeví např. rozdílným množstvím zbytkových katalyzátorů nebo odlišnou morfologií (stupeň krystalinity, orientace apod.).
- Jako příklad lze uvést nízkohustotní PE-LD a vysokohustotní PE-HD polyethylén, které se díky rozdílným technologickým procesům při výrobě liší krystalinitou, počtem rozvětvení, obsahem a typem zbytkového katalyzátoru, což má za následek i jejich rozdílnou náchylnost k oxidaci.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Vnější projevy oxidace**
- Typické projevy postupné oxidace polymerních výrobků v průběhu jejich užívání závisí na daném **typu polymeru** a **podmínkách jeho použití**.
- Na jedné straně se **projevy** oxidace týkají **vzhledu** a estetických rysů, např. žloutnutí až hnědnutí, objevování skvrn, ztráty lesku či průhlednosti polymeru, křídovatění a vzniku povrchových trhlin.
- Na druhé straně, více či méně simultánně dochází ke **ztrátě mechanických vlastností**, jako např. houževnatosti, tažnosti, pevnosti nebo elektrických vlastností.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Druhy oxidativní degradace**
- Podle **dalších faktorů**, které různou měrou ovlivňují oxidativní degradaci plastů, např. zvýšená teplota, mechanické namáhání, γ - záření, rozlišujeme blíže termooxidativní, mechanickou, radiační a fotooxidativní degradaci.
- Dochází-li k znehodnocení plastů při venkovních aplikacích kombinovaným působením slunečního ultrafialového záření, kyslíku a vzdušné vlhkosti, mluvíme o **atmosférickém stárnutí**.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Autooxidace**
- Společným rysem všech **oxidačně degradačních reakcí,** ať již probíhají za zvýšené teploty, působením ultrafialového či γ-záření, ozonu nebo vlivem mechanického napětí, je obecné schéma, které vystihuje autokatalytický charakter procesu autooxidace.
- Jedná se o soubor **radikálových řetězových reakcí**, které citlivě reagují na přítomnost iniciujících termo- nebo fotolabilních látek a katalyticky působících nečistot, či naopak inhibujících aditiv.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Chemismus autooxidace**
- Vznik volného radikálu (iniciace)-----Reakce volného radikálu s kyslíkem (propagace)------- přenos řetězce, vznik hydroperoxidu-------- opakující se reakce volného radikálu s kyslíkem
- Komerčně vyráběné polymery vždy obsahují zbytky katalyzátorů a funkční skupiny, jako hydroperoxidy a ketony, vzniklé při výrobě či zpracování, které senzibilizují termo- a fotooxidaci.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Síťování**
- Terminačními reakcemi dochází k síťování polymerních řetězců, což má za následek pozorovatelný růst molární hmotnosti, vedoucí případně až k tvorbě nerozpustného polymeru, gelu.
- Proces síťování je např. charakteristický pro některé typy PE, nenasycené polymery, kaučuky a kaučukem modifikované plasty. U PP naopak převládá snižování molární hmotnosti. Tento typ reakce, kdy dochází ke štěpení makromolekuly na kratší části, se výrazně podílí na znehodnocení jeho mechanických vlastností.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Stabilizace**
- Termooxidační degradace PP probíhá již za mírně zvýšených teplot tak rychle, že doba života polymerního výrobku je kratší než jeden rok.
- Totéž platí i o venkovním použití polyolefinů, kde PP i PE naprosto zdegraduje za dobu kratší než jeden rok.
- Přesto jsou výrobky z těchto materiálů neodmyslitelnou součástí našich domácností, např. části vysavačů, kávovarů, praček, myček na nádobí nebo rozvodných trubek topení. Také při venkovních aplikacích dobře slouží různé přepravky, kontejnery, nárazníky a přístrojové desky automobilů, skleníkové fólie a vlákna oděvů.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- Polyolefiny je možné použít pro zmíněné účely pouze díky **vhodné stabilizaci.**
- Tou lze potlačit, omezit nebo alespoň oddálit nežádoucí projevy oxidativní degradace polyolefinů a ostatních zmiňovaných polymerů při jejich zpracování a následném atmosférickém stárnutí.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Hydrolytická degradace**
- Kromě termooxidativní degradace je však navíc pro **polyamidy, ale také pro polyestery**, charakteristická jejich poměrně značná náchylnost k **degradaci způsobené vodou, k hydrolytické degradaci.**
- Hydrolýza **amidových skupin** vede ke štěpení řetězců a zvýšené tvorbě reaktivních center. Pro potlačení hydrolytické degradace je nezbytné **důsledné vysušení polyamidu,** zejména před zpracovatelskými kroky prováděnými při teplotách mezi 200 až 300 ^{o}C.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Řízené hydrolytické degradace** (PET) polyethylénglykoltereftalátu se naopak v současnosti s výhodou vyžívá **při chemické recyklaci** tohoto odpadního polyesteru, kdy se **získaný monomer** a rozkladné produkty **znovu využívají při výrobě** polymerního PET.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Dehydrochlorace**
- Polyvinylchlorid (PVC) je nejstarším termoplastem a stal se jedním z nejmasověji vyráběných polymerů v průběhu své téměř sedmdesátileté historie.
- Za své široké rozšíření vděčí PVC, včetně různých kopolymerů vinylchloridu, tomu, že je na rozdíl od jiných plastů **kompatibilní s řadou změkčovadel a modifikátorů houževnatosti.**
- Tím se dají jeho mechanické vlastnosti velmi dobře nastavit v širokém rozsahu od tvrdého až po měkčené PVC.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- Jeho velkou nevýhodou je všeobecně známá **nízká tepelná stabilita.** Při zvýšených teplotách, kterých je běžně třeba ke zpracování, se PVC **znehodnocuje odštěpováním chlorovodíku** (**dehydrochlorací**), autooxidací a mechanochemickým štěpením řetězců.

Znehodnocování, stárnutí, koroze, porušování, degradace

- **Depolymerace**
- Depolymerace je v zásadě **opačným procesem vzhledem k polymeraci.**
- Z aktivovaných konců řetězce se **odštěpuje monomer.**
- Depolymerace není obyčejně jediným způsobem, jakým daný polymer degraduje.
- Je nutné si uvědomit, že určitý typ degradace převládá za daných reakčních podmínek.

Testovací metody využívané k predikci chování plastových materiálů při venkovním použití

- **Testování okolního přírodního prostředí**
- Původní testování materiálů spočívalo v jejich vystavení okolnímu prostředí **vně budovy**.
- Vzorky byly umisťovány vertikálně pod určitým úhlem (5^{o} až 45^{o}) čelem k jihu a pak testovány na ztrátu fyzikálně – mechanických vlastností po expozici v daných přírodních podmínkách po daný časový úsek.
- Tento způsob testování vzorků je **pomalý,** srovnatelné výsledky dávají metody simulující zrychlené povětrnostní podmínky.

Testovací metody využívané k predikci chování plastových materiálů při venkovním použití

- **Weatherometr**
- Metody vyvinuté pro weatherometr **simulují přírodní klimatické jevy ve zrychleném sledu** – např. světlo – tma – vodní sprcha, tedy UV záření – teplota – vlhkost. Po expozici jsou hodnoceny změny **fyzikálních** (zejména elektrických) a **mechanických vlastností**, dále jsou sledovány změny barevnosti nebo tzv. křídovatění.

Testovací metody využívané k predikci chování plastových materiálů při venkovním použití

- **Fadeometr**
- Původně vyvinut pro **testování nátěrů a barviv**, kdy byl **simulován sluneční svit**, kterému by byl materiál vystaven při venkovním použití.
- Nyní je využíván k testování stability barevnosti a degradaci plastových materiálů, které jsou vystaveny slunečnímu záření, které prochází skrz okenní skla. Může být využit pro demonstraci vzájemného chování stabilizátorů, pigmentů a barviv, které budou reagovat na UV záření.

Testovací metody využívané k predikci chování plastových materiálů při venkovním použití

- **Odolnost houbám a bakteriím**
- **Aditiva v plastových materiálech** jako jsou např. plastifikátory, lubrikační přísady, stabilizátory nebo barviva jsou snadno napadány houbami a bakteriemi.
- Při testování je povrch každého vzorku naočkován jejich spórami. Vzorky jsou na **21 dní uloženy v inkubátoru** s relativní vlhkostí **alespoň 85 % a teplotou 30^{o} až 37^{o}C**. Během inkubační doby se každých 7 dní hodnotí houbový a bakteriální nárůst a patrné efekty jako např. změna barevnosti, průhlednosti vzorku. Fyzikální (zejména elektrické) a mechanické vlastnosti se sledují na očištěném a vysušeném vzorku. Tato odolnost může být ovlivněna spolupůsobením teploty, vlhkosti a UV zářením.

Recyklace

- **Recyklace**
- Recyklace se v posledních několika letech dostala mezi nejfrekventovanější výrazy v tisku i dalších médiích. Ze způsobu užívání tohoto slova je však patrné, že nezanedbatelný počet jeho uživatelů netuší, co přesně se pod tímto pojmem skrývá.

Recyklace

- **Podstata recyklace**
- Recyklace **čili opětovné využití** je zcela obecně vzato postup, kterým se dospěje k **využití energie** a **materiálové podstaty výrobku po ukončení jeho životnosti**.
- Z toho vyplývá, že **nejvyšší ekonomický efekt** přináší recyklace výrobků obsahujících **materiály s velkým rozdílem mezi energetickými nároky na jejich výrobu a energetickou náročností jejich opětovného přepracování.**

Recyklace

- **Recyklace odpadních plastů**
- Dostatečně velký rozdíl mezi energetickou spotřebou výroby panenského polymeru a přepracováním použitého materiálu, stejně jako ropná (tj. z hlediska přírodních zdrojů neobnovitelná, a tedy perspektivně stále dražší) materiálová báze plastů jsou nutnými předpoklady pro efektivní zhodnocení plastových odpadů.
- Tyto příznivé okolnosti jsou však komplikovány skutečností, že **většina objemu odpadní suroviny pochází z druhově netříděného komunálního sběru a sestává z poměrně vysokého počtu vzájemně nemísitelných druhů polymerů.**

Recyklace

- **Odpadní plastová surovina**
- Z výsledků různých šetření vyplývá, že přibližně **60 % všech vyrobených plastů** přejde ve formě výrobků po ukončení své životnosti **do komunálního odpadu.**
- Podíl plastů v komunálním odpadu i celkový objem plastového odpadu se stále zvyšuje a v posledních letech představuje pro životní prostředí značnou zátěž.

Recyklace

- Největším zdrojem plastového odpadu jsou použité **plastové obaly a multimateriálové výrobky** krátké a střední životnosti z domácností a drobných živností.
- Tato směs odpadních plastů se skládá z přibližně **60 % polyolefinů** (nízkohustotní a vysokohustotní PE a PP), **polystyrénových plastů**, **polyesterových plastů** (hlavně polyethyléntereftalát) a malých podílů polyvinylchloridových plastů a polyamidů.
- Každý z těchto materiálů má své specifické požadavky na zpracování.

Recyklace

- **Materiálová recyklace**
- **Podstata materiálové recyklace**
- Pro co nejúčinnější využití surovinového a energetického vkladu do panenského polymerního materiálu je předurčena **materiálová (nebo též fyzikální) recyklace.**

Recyklace

- Tento způsob recyklace je **pro termoplasty** zvláště vhodný. Zahrnuje **procesy** od nejjednoduššího **mletí** upotřebených výrobků a následného **tepelně mechanického zpracování meliva** pro **výrobu nových výrobků** až po kompatibilizační postupy v tavenině sloužící k přípravě vícesložkových materiálů ze směsí odpadních plastů.
- Obecně je **materiálová recyklace založena na dodávce tepelné a mechanické energie a aditiv (stabilizátorů, barviv, případně i plniv) pro přetvoření odpadní suroviny** na nový materiál s mechanickými i estetickými vlastnostmi blízkými panenskému polymeru.

Recyklace

- Ekonomický **efekt recyklace** se však prudce snižuje s omezováním **praktického uplatnění recyklátu** v důsledku jeho nižší kvality.
- **Kvalita recyklátu je silně závislá na charakteru vstupní suroviny.**
- Pravděpodobnost získání kvalitního recyklátu klesá v řadě:
- - typově tříděná vstupní surovina
- - druhově tříděná vstupní surovina
- - částečně tříděná vstupní surovina
- - netříděná surovina

Recyklace

- Může-li recyklát v dané oblasti nahradit v aplikační oblasti hodnotný panenský plast, tedy má-li **požadovanou jakost**, je ekonomická bilance této recyklace příznivá. Na operace čištění, separace cizích látek a zdrojů kontaminace, mletí a přetavení se spotřebuje přibližně **15% ekvivalentní energie panenského materiálu.**

Recyklace

- **Typem se rozumí plast** označený obchodním názvem a kódem specifikace, se zakódovanými vlastnostmi, zpracovatelností a aplikačními možnostmi, např. **MOSTEN 53 412**.
- **Druhem** je myšleno základní rozlišení plastů podle chemického složení a molekulární struktury, např. **PE-HD, PE-LD, PA 66, PA 6** apod., to znamená bez označení původu, výrobce a obchodního názvu.

Recyklace

- **Recyklace jednodruhového odpadu**
- Recyklace typově nebo druhově tříděného plastového odpadu je poměrně široce využívána **již v závodech pro výrobu a zpracování plastů při zhodnocení tzv. technologického odpadu.**
- Tento typ odpadní suroviny je obvykle složen z materiálu odpadajícího jako nezbytný důsledek vlastního výrobního nebo zpracovatelského procesu.

Recyklace

- Odpadní surovina je v nejjednodušším případě pouze **rozemleta**, obvykle je však znovu **granulována**.
- Získaný **recyklát** je pak **přidáván k panenskému polymeru a opětovně zpracován na konečný výrobek**.
- V některých případech, zvlášť když se jedná o výrobky s dlouhou dobou využití (např. v aplikacích ve stavebnictví), je nutné **nahradit částečný úbytek tepelných stabilizátorů polymeru po jeho prvotním zpracování,** čili stabilizovat recyklovaný materiál, aby nebyla ohrožena kvalita výrobku.

Recyklace

- **Recyklace směsného odpadu**
- Odpadní plasty pocházející z **komunálního sběru** jsou však **obvykle netříděné**.
- Pro zpracování směsného odpadu se často využívá pro tento účel vyvinuté **technologie „down-cycling“.**
- Jedná se o míchání **směsi plastů v tavenině** ve **speciálním extruderu s vysokou hnětací účinností** a bezprostředním vytlačováním taveniny do formy.

Recyklace

- Výhodou tohoto způsobu zpracování odpadních směsí je, že **lze poměrně snadno získat i výrobky o poměrně velkém objemu.**
- Nevýhodou jsou však **nepříliš dobré mechanické vlastnosti finálního recyklátu**, který tak může v aplikacích konkurovat pouze levným druhům dřeva nebo betonu.

Recyklace

- Tento způsob recyklace je vhodný pro výrobu **masivních výrobků**, jako jsou různé typy stavebních dílců (např. sloupky pro zpevňování svahů a břehů, zatravňovací panely pro zpevnění parkovacích a pojezdových ploch, kabelové kanály), přepravních palet a dalších výrobků s podobnými (tj. nízkými) estetickými a pevnostními nároky: **ekonomická bilance tohoto způsobu recyklace plastů se často pohybuje na samé hranici rentability.**

Recyklace

- **Kompatibilizace směsí polymerů**
- Klíčovým problémem recyklace plastových směsí je účinná **kompatibilizace jejich složek**.
- Kompatibilizací se rozumí **postup vedoucí ke zvýšení snášenlivosti mezi nemísitelnými termoplasty ve směsi** snížením mezifázového napětí, tedy postup, který vede ke zlepšení soudržnosti, a tedy ke zlepšení mechanické pevnosti výsledného směsného materiálu.

Recyklace

- **Aditivní postup kompatibilizace** je založen na přidávání speciálních přísad, nazývaných **kompatibilizátory** složek směsi.
- Chemicky jsou to **blokové nebo roubované kopolymery,** které mají **segmenty složek** strukturně shodné nebo **podobné** kompatibilizovaným polymerům.
- Méně často využívaný, avšak novější reaktivní postup je založen na účinku vhodných iniciátorů, které způsobí **chemickou reakci mezi různými plasty ve směsi**.

Recyklace

- **Chemická recyklace**
- **Podstata chemické recyklace**
- Materiálová recyklace není racionálně využitelná pro všechny druhy vstupní suroviny.
- Některé polymery jsou ze své podstaty zvlášť **náchylné k degradaci při opakovaném zpracování**, což komplikuje jednak samotné technologické provedení recyklace, jednak významně zhoršuje kvalitu recyklátu.
- Dalším faktorem komplikujícím využití materiálové recyklace je požadavek na poměrně vysokou čistotu vstupní suroviny.

Recyklace

- V takových případech může být racionálním východiskem jedině chemická recyklace.
- **Chemická recyklace** je založena na **chemickém rozkladu polymeru na produkty o podstatně nižší molární hmotnosti (oligomery)** nebo až na **monomerní jednotky** a **dalším chemickém zpracování** takto získané suroviny.

Recyklace

- Nejvýznamnější výhodou tohoto způsobu recyklace jsou poměrně **nízké nároky na čistotu vstupní suroviny.**
- Nevýhodou jsou naopak poměrně **vysoké investiční náklady na technologická zařízení** a praktická uskutečnitelnost jen v podmínkách chemického průmyslu ve spojení s již existujícími procesy (např. polymerační jednotkou).

Recyklace

- **Depolymerace**
- Nejjednodušším případem chemické recyklace je **tepelná depolymerace**.
- Získané **monomery** je možné po vyčištění bez zvláštních problémů **opět polymerovat** na **panenský polymer původní kvality**.
- V současné době je tento proces jen v omezené míře využíván pro recyklaci polymethylmethakrylátového **organického skla.**

Recyklace

- **Podstata surovinové recyklace**
- Ze silně znečištěných směsí různorodých plastových složek, např. z frakce komunálního plastového odpadu o hustotě vyšší než 1 g/cm^3, tedy zbytku po vytřídění polyolefinické frakce **rozplavením ve vodě**, není už prakticky možné získat recyklací hodnotnější materiál než vlastní surovinovou bázi.

Recyklace

- **Principem** surovinové recyklace jsou **termicky destrukční procesy rozkládající polymerní složky vstupní suroviny na směs plynných a kapalných uhlovodíků.**
- Výstupními produkty surovinové recyklace jsou tedy **energeticky využitelný plyn a směs kapalných uhlovodíků využitelných jako topné oleje** nebo jako petrochemická surovina.

Recyklace

- **Energetická recyklace**
- Posledním způsobem recyklace je **energetické využití** jinak nevyužitelného plastového odpadu.
- **Podstatou metody je spalování** (obvykle společně s uhlím) ve speciálně navržených (konstruovaných) topeništích.
- Užitečným **výstupem je tepelná energie**. Vhodně navržené topeniště a technologické podmínky spalování vylučují možnost vzniku toxických plynných produktů spalování plastů, např. dioxinů.

Recyklace

- **Ekologicky závadné produkty** spalování, vznikající zejména z PVC, polyamidů, polyurethanů a pryží, jsou ze směsi spalin vhodně **neutralizovány převedením na pevnou formu.**
- Například **chlorovodík** uvolněný spalováním PVC je vázán do **tuhého chloridu vápenatého**, **síra** z pryží na inertní **síran vápenatý** (sádra do stavebnictví) a **oxidy dusíku** z polyamidů jsou převedeny na **nezávadné dusíkaté soli**.

Děkuji, že jste vydrželi.