

Vplyv roztoku NaOH a plastifikátorov na zmáčateľnosť plastov PVC a PET

Martin Sisol¹

The influence of solutions of NaOH and plasticizers on the wettability of PVC and PET plastics

Flotation of plastics becomes a very prospective method of their separation as a reflection of the industrial quality of purity requirements. The problem is however that most of the plastics have relatively similar hydrophobic surfaces preventing them to be selectively sorted by the flotation method. That is why various ways have been proposed in order to stimulate the wetting of the plastics' surfaces selectively (gamma flotation, selective adsorption of wetting substances or depressants, physical treatment, and chemical treatment). Unfortunately, the application of traditional use of depressants is questionable since there are different or even contrast theoretical explanations of their adsorption mechanism on the plastics' surfaces. In this article, a brief theoretical overview is presented summarizing the possible mechanisms of the selective adsorption of organic depressants from the standpoint of modern surface thermodynamics approaches. On the other hand, the method of chemical treatment of the plastics' surfaces known as the selective hydrophobic modification is better studied and so understood. Therefore, the influence of NaOH solutions as well as of two plasticizers (diisodecyl phthalate and diethylen glycol dibenzoate) on the surface wettability of PVC and PET plastics has been studied experimentally.

Key words: flotation, plastics, adsorption

Úvod

Premena plastového odpadu na druhotnú surovinu si vyžaduje jeho komplexné štúdium. Podmienkou úspešnej recyklácie plastov je spoľahlivý zdroj dostatočne čistých plastov. Tu sa otvára priestor pre separačné technológie, ktoré umožnia zo zmesi plastového odpadu separovať jednotlivé zložky a znečistenia (Shent a kol., 1999). Aplikácia klasických fyzikálnych separačných technológií používaných pri rudných a nerudných surovinách na plastový odpad však naráža na jeho špecifické fyzikálne a chemické vlastnosti, a tak sa otvára priestor pre využitie fyzikálno-chemických metód separácie, ako je napr. flotácia.

Flotácia plastov

Flotácia je nepochybne jednou z najvýznamnejších a najprispôsobivejších technológií na separáciu úžitkových nerastov a v súčasnosti si nachádza široké uplatnenie aj pri separácii jednotlivých zložiek odpadov.

Chemické vlastnosti plastov ovplyvňujúce flotáciu

Najvýznamnejším rozdielom medzi minerálmi a plastmi z hľadiska ich flotovateľnosti je to, že zatiaľ čo povrch minerálov sa skladá z vysoko energetických anorganických zložiek, povrch plastu je zložený najmä z nízko energetických organických zložiek. Zo stavby a zloženia plastov vyplýva, že:

- niektoré polyméry obsahujú nepolárne funkčné skupiny (PE, PP, PS...), iné zasa polárne funkčné skupiny obsahujúce elektronegatívne atómy O, N a Cl;
- niektoré nepolárne skupiny sú aromatické, iné zasa alifatické;
- niektoré plasty sa skladajú zo zmesi polymérov;
- plasty nie sú čisté polyméry, ale obsahujú aj rôzne aditíva.

Princíp flotácie plastov

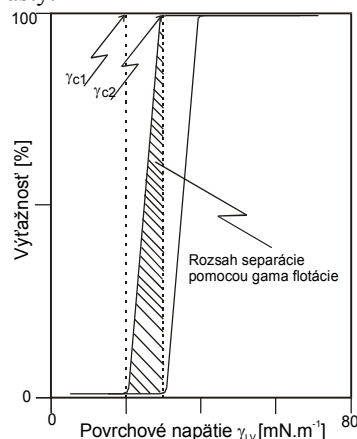
Flotácia plastov využíva rozdiely v povrchových vlastnostiach (povrchovej energii, resp. hydrofóbnosti) rôznych plastov. Poznáme štyri hlavné metódy stimulácie týchto vlastností:

- zníženie hodnoty povrchového napätia kvapaliny γ_{LV} (tzv. gama flotácia);
- selektívna adsorpcia molekúl zmáčacích činidiel;
- hydrofilizácia fyzikálnou úpravou;
- hydrofobizácia chemickou úpravou.

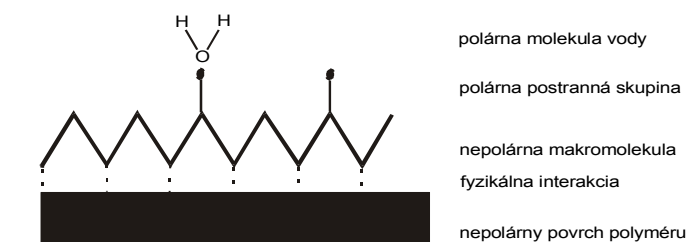
¹ Ing. Martin Sisol, Katedra mineralurgie a environmentálnych technológií. Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 19, 043 84 Košice
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná do 20.2.2002)

Využitie kvapalného média so špecifickou hodnotou γ_{LV}

Povrchová energia γ_{SG} u plastov je nižšia ako u vody. Plasty sú teda prirodzene hydrofóbne. Gama flotácia umožňuje flotačnú separáciu tuhých častíc za predpokladu, že hodnoty kritického povrchového napätia zmáčania pre rozdielne materiály sú rôzne. Kritické povrchové napätie zmáčania pre tuhé látky γ_c , je definované ako povrchové napätie kvapaliny, pri ktorom povrch častice preukazuje nulový uhol zmáčania. Hodnoty dané Shibatom a kol. (1996) sú pre PVC 40,2 mN.m⁻¹, PC 33 mN.m⁻¹, PPE 30 mN.m⁻¹ a pre POM 26 mN.m⁻¹. Ak existuje dostatočný rozdiel medzi kritickými povrchovými napätiami dvoch plastov, tak selektívne zmáčanie môžeme dosiahnuť redukciou γ_{LV} povrchového napätia kvapaliny. Pri vhodnej hodnote γ_{LV} (nachádzajúcej sa medzi hodnotami γ_{c1} a γ_{c2}) budú vzduchové bubliny adherované iba na častice s nižšou γ_c hodnotou (ktoré budú vyflotované), zatiaľ čo častice s vyššou γ_c hodnotou budú dostatočne zmáčané na to, aby prichytenie bublín počas flotačného procesu bolo potlačené. Obr.1 demonštruje oblasť gama flotačnej separácie pre dva rozdielne plasty.



Obr.1 Teoretický diagram predstavujúci separáciu pomocou gama flotácie
Fig.1 Theoretical diagram representing separation using gamma flotation



Obr.2 Mechanizmus adsorpcie povrchovo aktívnej reagentie na nepolárny povrch polyméru
Fig.2 Adsorption mechanism of a surface active reagent on the nonpolar surface of a plastics

Ako prvý popisuje využitie gama flotácie pre separáciu plastov Yazar (1992). Využil metyl izobutyl karbinol (MIBC) ako penič a v kvapaline, ktorej povrchové napätie znížil prídavkom metanolu, odseparoval celulózu z plastových etikiet. Neskôr Buchan a Yazar (1998) publikovali prácu popisujúcu aplikáciu gama flotácie na separáciu PVC od PET. Flotačné médium tvorila zmes vody a metanolu (20 % CH₃OH, 80 % H₂O) s obsahom 199 ppm MIBC pri pH = 11, s povrchovým napätím 40,8 mN.m⁻¹. Výťažnosť PVC produktu dosiahla 92 % a výťažnosť PET bola 0 %.

Selektívne zmáčanie dosiahnuté adsorpciou zmáčacích reagentií

Zmes plastov spravidla preukazuje nedostatočné rozdiely kritického povrchového napätia jednotlivých zložiek a za takýchto podmienok nie je separácia gama flotáciou možná. V tomto prípade je nevyhnutná selektívna modifikácia hydrofóbneho povrchu niektorého z plastov. Jednou z metód takejto selektívnej modifikácie je adsorpcia zmáčacích reagentií. Je to proces, pri ktorom interakcia reagentií (depresorov) na povrch plastov vedie k zníženiu jeho hydrofóbnosti.

Stückrad a kol. (1997) analyzovali zložky a štruktúru polymérov a naznačili nasledujúce mechanizmy adsorpcie depresorov na povrch plastov (obr.2):

- Prevládajúca časť polymérneho reťazca plastu sa skladá z nepolárnych uhlíkovodíkov. To je príčina pre fyzikálnu interakciu medzi molekulami povrchu plastov a molekulami depresoru. Túto interakciu spôsobujú van der Waalsove sily a vodíkové väzby;
- Niektoré polyméry na povrchu plastu tiež obsahujú postranné polárne funkčné skupiny obsahujúce O, N, Cl alebo iné atómy. Tieto funkčné skupiny umožňujú dipól-dipól van der Waalsovú interakciu a interakciu Lewisových kyselín a zásad s dipólmi molekúl depresora;
- Chemická väzba medzi polymérmi na povrchu plastu a depresorom je veľmi zriedkavá, pretože plasty majú nízku povrchovú energiu a sú takmer chemicky inertné;
- K elektrostatickej interakcii dochádza len zriedkavo, pretože v tomto prostredí absentujú voľné nabitie skupiny.

Fraunholz a Dalmijn (1997) sa tiež zaoberali mechanizmom adsorpcie depresora na plasty, pričom uvažujú, že:

- Adsorpcia depresoru na plast je riadená prevažne fyzikálnou sorpciou;
- Interakčné sily zahŕňajú hydrofóbnú interakciu a elektrostatické sily. Vodíkové väzby sa nezúčastňujú adsorpcie;

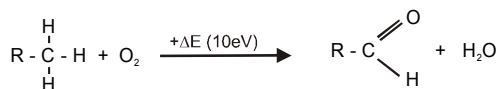
- Hoci počas flotácie dochádza k selektívnemu prichyteniu bublín na rozdielne plasty, meranie zeta potenciálu naznačuje neselektívnu adsorpciu surfaktantu na množstvo rôznych typov plastov;
- Dôležitú úlohu pre výsledok celkového pôsobenia depresora zohráva povrchová polarita plasty;
- Významný vplyv na adsorpciu polyelektrolytových depresorov majú katióny, pretože redukujú elektrostatické odpudzovanie medzi ich nabitými segmentami navzájom (čo uľahčuje ich adsorpciu) a taktiež medzi týmito segmentami a povrchom plasty.

Le Guern a kol. (1997) študovali adsorpciu lignosulfonátu na PET a PVC v prítomnosti dvojmocných kationov vápnika. Výsledok XPS analýzy bol taký, že prebehla adsorpcia lignosulfonátu a Ca na PET s 16 %-ným a PVC s 8 %-ným pokrytím ich povrchu. Autori prisudzujú tento mechanizmus adsorpcie hlavne elektrostatickým interakciám, pretože lignosulfonát je aniónický depresor. PVC ako aj PET sú negatívne nabitý aj v roztoku obsahujúcom vápnik a tento so svojimi dvojmočne pozitívne nabitými kationmi môže tvoriť most medzi reagenciou a povrchom plasty.

Ako vyplýva z predchádzajúceho stručného prehľadu, rôzni autori navrhli rôzne a dokonca navzájom nezlučiteľné mechanizmy adsorpcie molekúl depresora na plasty. Môžeme tak konštatovať, že selektívne zmáčanie plastov prostredníctvom adsorpcie nie je zatiaľ plne pochopené a objasnené.

Selektívne zmáčanie fyzikálnou úpravou

Alternatívnou cestou zvyšovania zmáčateľnosti povrchu plastov je fyzikálna úprava, pomocou ktorej sú hydrofilné funkčné skupiny ako =O, -OH, -COOH transplantované do polymérneho reťazca na povrchu plasty. Tento jav môže byť dosiahnutý pomocou plazmatickej úpravy. Iné druhy úpravy povrchov využívajú korónový výboj a mokré oxidačné reakcie. Plazmatickú úpravu a jej techniku popisujú Stückerad a kol. (1997) nasledovne. Veľmi vysoká hustota častíc v tomto procese dovoľuje vznik pravých chemických väzieb medzi zlúčeninami plazmy a povrchom plasty. Aby dochádzalo k zvyšovaniu zmáčateľnosti povrchu plasty musí tu byť prítomný plyn na produkciu vysoko energetických polárnych atómov, alebo skupín v polymérnej štruktúre povrchu plasty. Týmto plynom môže byť napr. O₂. Reakcia prebiehajúca v tomto procese je zložitá, ale zjednodušene ju môžeme popísať takto:



Zmena spôsobená plazmatickou aktiváciou nevyvoláva selektívne zmáčanie priamo, ale vyvolá dočasný excitovaný energetický stav povrchu. Proces nie je vratná transformácia, ale štatisticky popísaný prechod vysoko energetických postranných funkčných skupín do energeticky výhodnejších pozícií na povrchu plasty. Stupeň a kinetika tohoto procesu vo veľkej miere závisia od sterického mobility reťazca polyméru, jeho postranných skupín a v dostupnosti energeticky výhodných pozícií. Selektívne zmáčanie povrchu je dosiahnuté vtedy, ak dôjde k výraznému rozdielu v ich molekulárnej mobilitě. Fyzikálna úprava je ešte stále relatívne nová a málo preskúmaná oblasť s veľkými možnosťami pre inovácie.

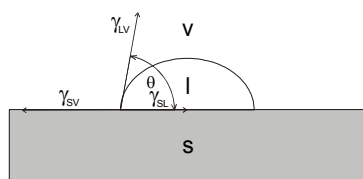
Selektívna hydrofóbná modifikácia pomocou chemickej úpravy

Selektívne zmáčanie dosiahnuté chemickou úpravou pri hydrofóbnej modifikácii je proces, v ktorom reagencia upravujúca povrch je selektívne rozpúšťaná v plaste a je schopná penetrovať do povrchu do malých hĺbok v relatívne malých vzdialenostiach. Plasty, ktoré sú ovplyvňované reagenciou sú potom ľahšie vyflotované z vodného média.

Mechanizmus adsorpcie látok na povrch plastov z pohľadu moderných koncepcií povrchovej termodynamiky

Jestvujúce (rôzne až protirečivé) predstavy o mechanizme adsorpcie modifikujúcich látok na povrch plastov je možné posudzovať pomocou moderných koncepcií povrchovej termodynamiky v kombinácii s Youngovou rovnicou zmáčania tuhých povrchov (obr.3):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta, \quad (1)$$



Obr.3. Zložky medzifázového napätia (energie) a styčný uhol pre rovnováhu kvapky na ideálne hladkom povrchu v plynnom prostredí.

Fig. 3 Components of interfacial tension (energy) and the contact angle for a liquid drop equilibrated on an ideally smooth surface in a gas

kde γ_{SV} a γ_{LV} sú povrchové napätia tuhého povrchu S a kvapaliny L v rovnováhe s nasýtenou parou kvapaliny V, γ_{SL} je medzifázové napätie medzi tuhým povrchom a kvapalinou a θ je (Youngov) rovnovážny styčný uhol na tuhom povrchu, vymedzený týmto povrchom a dotyčnicou povrchu kvapky kvapaliny v bode trojfázového kontaktu. Povrchové napätie tuhého povrchu γ_S je spravidla oveľa nižšie ako povrchové napätie tuhého povrchu vo vákuu γ_S , a to v dôsledku adsorpcie pár. Rozdiel $\gamma_S - \gamma_{SV}$ je tzv. rozprestierací tlak π_e , takže:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta + \pi_e \quad (2)$$

Kritické povrchové napätie zmáčania (CST)

Metóda CST (Critical Surface Tension, označovaná tiež ako metóda Zismana) je založená na meraní uhlov zmáčania homologických sérií kvapalín s rôznymi hodnotami γ_{LV} a zostrojení kvázi-lineárnej grafickej závislosti $\cos \theta = f(\gamma_{LV})$. Všeobecne platí, že pri klesajúcom γ_{LV} klesá nielen θ , ale súčasne aj γ_{SL} . Zjednodušenie tejto metódy spočíva v tom, že pre $\theta \rightarrow 0$ (tj. $\cos \theta \rightarrow 1$) sa predpokladá $\gamma_{SL} \rightarrow 0$. Okrem γ_{SL} sa tiež zanedbáva π_e . Hodnota γ_{LV} , ktorá sa potom extrapoláčne odčíta pre $\cos \theta = 1$, je tzv. kritické povrchové napätie zmáčania tuhého povrchu γ_c (viď tiež gama flotácia). Hodnota γ_c je vždy menšia ako skutočné γ_{SV} alebo γ_S . Presne vyjadruje iba hodnotu γ_{LV} , pri ktorej dôjde k maximálnemu zmáčaniu povrchu danou sériou kvapalín.

Kritické adhézne napätie zmáčania (CIT)

Z uvedeného vyplýva, že metóda CST predpokladá teoretickú lineárnu závislosť $\cos \theta = f(\gamma_{LV})$. Táto však pre sériu mnohých kvapalín nebola potvrdená a vynesím experimentálnej závislosti $\cos \theta = f(\gamma_{LV})$ získame spravidla nelineárnu závislosť. Lepšiu linearitu však má závislosť $\gamma_{LV} \cos \theta = f(\gamma_{LV})$, z ktorej, analogicky k metóde CST, môžeme opäť extrapoláčne odčítať γ_c . Aj v tejto metóde tzv. kritického adhézneho napätia CAT (Critical Adhesion Tension) je však odčítaná hodnota γ_c definične menšia, ako hľadaná hodnota γ_{SV} alebo γ_S .

Stavová rovnica medzifázového napätia

Ak je pri zmáčaní tuhého povrchu rôznymi kvapalinami zachovaná podmienka $\gamma_{SV} = \text{konšt.}$ ($\pi_e \approx 0$), Neumann predpokladal, že medzifázové napätie γ_{SL} je určitou funkciou povrchových napätí γ_{SV} a γ_{LV} a po kombinácii s Youngovou rovnicou je zrejmé, že na stanovenie γ_{SV} postačí experimentálne zistiť iba θ a γ_{LV} .

Zložky medzifázového napätia

Fowkes rozdelil povrchové napätie látok na niekoľko zložiek, ktoré reprezentujú príslušné typy ich medzimolekulových síl, a sice disperznú zložku (d), zložku dipól-indukovaný dipól (i), zložku dipól-dipól (p), H-zložku (H), π -zložku (π), elektrostatickú zložku (e) a zložku akceptor-donor (ad):

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^p + \gamma^H + \gamma^\pi + \gamma^e + \gamma^{ad} \quad (3)$$

Podiel jednotlivých zložiek na celkovej hodnote povrchového napätia látok je väčšinou neznámy, a preto sa uvedené delenie zužuje na zložku nepolárnu (disperznú, d) a polárnu (nedisperznú, n), zahŕňajúce všetky ostatné zložky:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^n \quad (4)$$

Van Oss spojil prvé tri zložky povrchového napätia látok z Fowkesovej rovnice (γ^d , γ^p a γ^i) do jednej a nazval ju Lifšic-van der Walsova zložka (γ^{LW}). Dominuje v nej však disperzná zložka. Z ostatných zložiek, pôvodne zlúčených do polárnej zložky, vytvoril spojením γ^{ad} a γ^H acido-bázickú zložku (γ^{AB}) povrchového napätia. Je zrejmé, že pre riešenie Youngovej rovnice potrebujeme zistiť hodnoty styčných uhlov troch (dvoch polárnych a jednej nepolárnej) testovacích kvapalín, u ktorých poznáme ich hodnoty γ^{LW} , γ^+ a γ^- .

Vychádzajúc z Franholzovej predstavy adsorpcie a z uvedeného prehľadu vyplýva, že Fowkes-van Ossova koncepcia je najvýhodnejšia pre štúdium ovplyvnenia zmáčateľnosti plastov adsorpciou depresorov. Nepočíta však s elektrostaticko-stérickými (elektrostérickými) efektami adsorpcie polyelektrolytov (Škvarla, 1991a,b; 1992).

Materiál a metódy

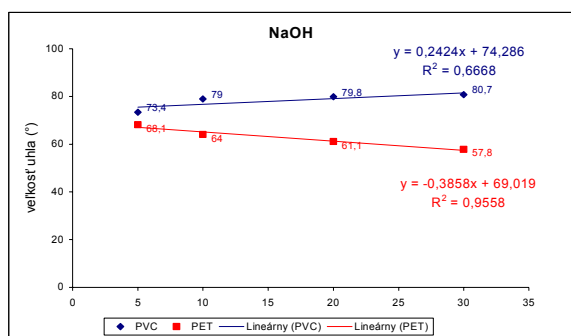
Cieľom práce bolo overiť niektoré možnosti zmeny zmáčateľnosti vybraných typov plastov (viď. Drelich a kol., 1998, 1999). Použité boli plasty PVC a PET. Použité chemikálie boli NaOH (v roztoku o koncentrácii 2 mol/l), destilovaná voda, etanol a dva plastifikátory (diizodecyl ftalát, dietylenglykol dibenzoát). Z prístrojov

boli použité stopky, varič, elektro-magnetické miešadlo s ohrevom, teplomer a goniometer. Ako pomôcky boli použité podložné skličko, filtračný papier a ostatné laboratórne sklo a pomôcky.

Vzorky plastu o veľkosti 1x1 cm² boli prepláchnuté tri krát za sebou zmesou vody a etanolu kvôli odmasteniu. Potom boli všetky kusky ponorené do sklenenej nádoby s 500 ml 1 M roztoku NaOH kde pri teplote 75° C za stáleho miešania boli opracovávané. Po určitom čase boli z tejto nádoby vybrané, vysušené a umiestnené na podložné skličko goniometra. Následne boli na ne umiestnené kvapky destilovanej vody pomocou injekčnej striekačky. Styčný uhol θ bol odčítaný goniometrom na ľavej a pravej strane kvapiek. Merania boli opakované 5 krát a spriemerované. V prípade aplikácie plastifikátora, po uvedenej úprave v roztoku NaOH (trvajúcej 30 minút) boli kusky plastov prenesené do 3 % vodného roztoku plastifikátora, kde boli určitý čas dodatočne opracovávané pri 90° C. Po vyňatí boli vysušené a bol na nich meraný styčný uhol. Ak bol aplikovaný iba plastifikátor, odmastené kusky plastov sa opracovali priamo roztokom plastifikátora pri 75° C.

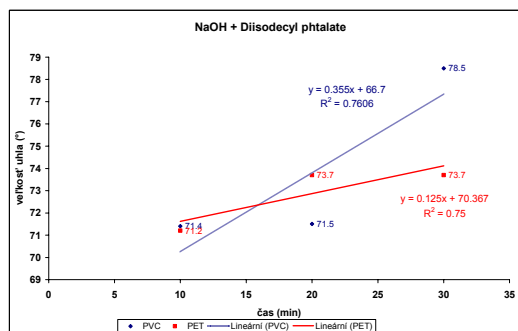
Výsledky

Nasledujúce obrázky ukazujú priemerné hodnoty styčných uhlov, zistené na povrchu oboch plastov po ich opracovaní roztokom NaOH a plastifikátorov, v závislosti od času pôsobenia.



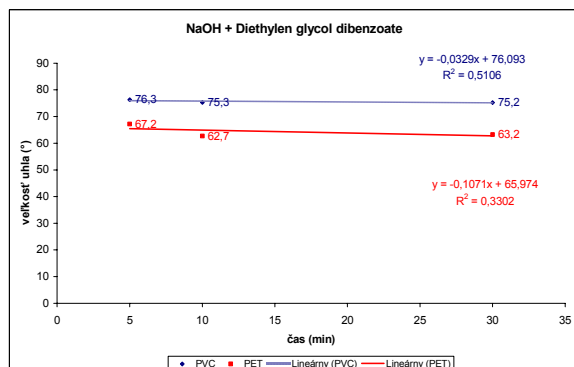
Obr. 4 Veľkosť styčného uhla vodnej kvapky na PVC a PET v závislosti od času pôsobenia roztoku NaOH

Fig. 4 Magnitude of contact angle of water drop on PVC and PET depending upon the time of action of NaOH solution

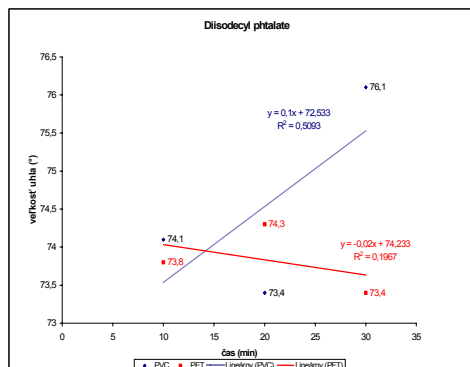


Obr. 5 Veľkosť styčného uhla vodnej kvapky na PVC a PET v závislosti od času pôsobenia roztoku NaOH a plastifikátora diisodecyl ftalátu

Fig. 5 Magnitude of contact angle of water drop on PVC and PET depending upon the time of action of the solution of NaOH and diisodecyl phthalate plasticizer



Obr. 6 Veľkosť styčného uhla vodnej kvapky na PVC a PET v závislosti od času pôsobenia roztoku NaOH a dietylén dibenzoátu
 Fig. 6 Magnitude of contact angle of water drop depending on the time of action of the solution of NaOH and diethylene dibenzoate



Obr. 7 Veľkosť styčného uhla vodnej kvapky na PVC a PET v závislosti od času pôsobenia diisodecyl ftalátu
 Fig. 7 Magnitude of contact angle of water drop on PVC and PET depending upon the time of action of the diisodecyl phthalate solution

Diskusia a záver

Z obr. 4 je zrejmé, že so zvyšujúcim sa časom pôsobenia roztoku NaOH zmáčateľnosť PVC klesá, kým zmáčateľnosť PET narastá. V prvom prípade totiž meraný styčný uhol vodnej kvapky narastá z hodnoty 73,4° po piatich minútach pôsobenia na hodnotu 80,7° po tridsiatich minútach. V druhom prípade styčný uhol zasa klesá z hodnoty 68,1° na hodnotu 57,8°. Po dodatočnom opracovaní v roztoku diisodecyl ftalátu došlo k nárastu styčného uhla (hydrofóbnosti) u PVC aj PET (obr. 5). Na druhej strane po dodatočnom opracovaní v roztoku

dietylén dibenzoátu sa zmáčateľnosť oboch plastov skoro vôbec nezmenila ani po 30-tich minútach (obr.6). Nakoniec, samostatný účinok roztoku diizodecyl ftalátu (obr.7) vyvolal u plastov, analogicky ako samostatný účinok roztoku NaOH, selektívnu zmenu zmáčateľnosti. Avšak jej pokles u PVC a rast u PET neboli také výrazné (iba niekoľko stupňov).

Použitá literatúra

- DRELICH, J., PAYNE, T., KIM, J.H., a MILLER, J.D.: Selective froth flotation of PVC from PVC/PET mixtures for the plastics recycling industry. *Polym. Eng. Sci.*, 38, 1998, p. 1378-1386.
- DRELICH, J., KIM, J.H., PAYNE, T., MILLER, J.D. a KOBLER, R.W.: Purification of polyethylene terephthalate from polyvinyl chloride by froth flotation for the plastics (soft-drink bottle) recycling industry. *Sep. Purif. Technol.*, 15, 1999, p. 9-17.
- FRAUNHOLCZ, N. a DALMIJN, W.L.: Wetting mechanisms in the flotation of plastics. In: *Hoberg, H. a Blotnitz (red): Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress. Volume 5: Waste Treatment, Recycling and Soil Remediation, Clausthal-Zellerfeld, Germany, 1997*, p. 329-340.
- GUERN, L.C., CONIL, P. a HOUOT, R.: Physico-chemical separation (flotation) of plastic waste before recycling. In: *Hoberg, H. a Blotnitz (red): Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress. Volume 5: Waste Treatment, Recycling and Soil Remediation, Clausthal-Zellerfeld, Germany, 1997*, p. 319-328.
- SHENT, H., PUGH, R.J. a FORSSBERG, E.: A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics. *Resources, Conservation and Recycling*, 25, 1999, p. 85-109.
- SHIBATA, J., MATSUMOTO, S., YAMAMOTO, H., a KUSAKA, E.: Flotation separation of plastics using selective depressants. *Int. J. Mineral Process.*, 1996
- STÜCKRAD, B.T.O., LOHR, K., a VOGT, V.: Sorting of waste plastic mixtures by flotation. In: *Hoberg, H. a Blotnitz (red): Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress. Volume 5: Waste Treatment, Recycling and Soil Remediation, Clausthal-Zellerfeld, Germany, 1997*, p. 307-318.
- ŠKVARLA, J. a KMEŤ, S.: Influence of wettability on the aggregation of fine minerals. *Int. J. Mineral Process.*, 32, 1991, p. 111-131.
- ŠKVARLA, J.: The role of interfacial interactions in the particle/bubble attachment. *J. Disp. Sci. Technol.*, 12, 1991, p. 349-380.
- ŠKVARLA, J. a KMEŤ, S.: The relationship between the wettability and aggregation of ultrafine minerals in the methanol-water mixtures, *J. Adhesion*, 38, 1992, p. 19-30.