

RECIKLIRANJE OTPADNE GUME

WASTE RUBBER RECYCLING

Anita Ptiček Siročić ^{1*}, Dario Lonjak ¹, Franjo Florijanić ²

¹ Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin, Hrvatska,

² Gumimpex-GRP d.d., Ul. Mihovila Pavleka Miškine 64, 42000, Varaždin, Hrvatska

*E-mail adresa osobe za kontakt / e-mail of corresponding author: anitaps@gvf.hr

Sažetak: Uzorci polimernih mješavina prirodne (NR) / stiren butadien (SBR) gume te gumenog granulata pripremljeni su prešanjem u laboratorijskoj preši. Određivanje reoloških svojstava uzoraka provedeno je na reometru i munimetru. Također, uzorcima su ispitana i mehanička svojstva odnosno prekidna čvrstoća, prekidno istezanje, daljnje zarezivanje, tvrdoća te odbojna elastičnost. Rezultati su pokazali da dodatak punila (gumeni granulati) ima utjecaj na mehanička i reološka svojstva svih uzoraka. Uzorci pripremljeni s većim udjelom gumenog granulata pokazuju smanjenje vrijednosti reoloških i mehaničkih svojstava u odnosu na uzorak bez gumenog granulata.

Gljučne riječi: polimerne mješavine, elastomeri, gumeni granulati, mehanička svojstva, reološka svojstva

Abstract: Samples of polymer blends (NR/SBR/rubber granulate) are prepared by compressing in a laboratory press. Determining the rheological properties of the samples was performed on a rheometer and munimetre. NR/SBR/rubber granulate blends are characterized by determination of mechanical properties (tensile strength, elongation, further scoring, hardness and repulsive elasticity). Results showed that addition of the filler (the rubber granules) has an effect on the mechanical and rheological properties of all the samples. The samples prepared with a higher amount of added rubber granules show a reduction of rheological and mechanical properties in comparison to the sample prepared without rubber granulates.

Keywords: polymer blends, elastomers, rubber granulate, mechanical properties, rheological properties

Received: 20.10.2016 / Accepted: 25.11.2016

Published online: 14.12.2016

Pregledni rad / Review paper

1. UVOD

U posljednjih pola stoljeća, polimeri i polimerni materijali zauzeli su nezamjenjivo mjesto u industriji i društvu zahvaljujući velikoj raznolikosti svojstava poput čvrstoće, trajnosti, prilagodljivosti te povoljnom odnosu cijena – svojstvo te su pronašli primjenu u gotovo svim segmentima ljudskog života.

Guma je najpoznatiji polimerni materijal iz skupine elastomera dobiven vulkanizacijom kaučuka te je izuzetno mehanički čvrsta i žilava. Osim svojstva elastičnosti, gume posjeduju i druga povoljna svojstva npr. neki gumeni materijali nepropusni su na vodu i zrak, postojani na visokim i niskim temperaturama itd. Osnovna sirovina za proizvodnju gume prirodni je ili sintetski kaučuk, koji zbog svojih nepovezanih lančastih makromolekula procesom zagrijavanja postaje ljepljiv i mekan, a na nižim temperaturama lomljiv i tvrd. Međutim, procesom vulkanizacije makromolekularni lanci međusobno se povezuju te se dobiva guma, materijal najšire tehničke primjene. Od gume se izrađuje na tisuće različitih artikala poput obuće, brtve, cijevi, zračnica, zaštitnih podloga itd.

Danas se guma koristi u gotovo svim granama industrije od poljoprivrede, zrakoplovstva, medicine itd. Proizvodnja guma, ali i njihova potrošnja stvara velike količine gumenog otpada koji iz godine u godinu raste čime se stvara veliki pritisak na okoliš. Stoga je, sukladno Direktivi 1999/31/EC (Council Directive, 1999) svako odlaganje otpadnih guma u okoliš potpuno zabranjeno pa je količina otpadnih guma znatno porasla. Također,

Direktivom 2008/98/EC (Directive 2008/98/EC, 2008) propisana je hijerarhija gospodarenja otpadom prema kojoj je najpoželjnija prevencija, zatim slijedi priprema za ponovnu uporabu, recikliranje, druge potrebe (materijalne i energetske svrhe) te zbrinjavanje.

Kod gospodarenja otpadnim gumama u Republici Hrvatskoj najviše pažnje pridaje se recikliranju otpadne gume te upotrebi recikliranog materijala za proizvodnju novog proizvoda. Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj recikliranog gumenog granulata na mehanička i reološka svojstva polimerne mješavine NR (prirodne gume)/stiren butadien gume (SBR).

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava uzoraka

Uzorci polimernih mješavina (NR/SBR/gumeni granulati) pripremljeni su na hidrauličkoj laboratorijskoj preši „Moore“ pri temperaturi od 160 °C, tlaku od 20 bara te u trajanju od 10 min. Gumeni granulati dobiveni je mljevenjem otpadnih teretnih guma te očišćen od metala i tekstila. Prije prešanja, guma je promiješana u laboratorijskom mikseru te je dodatno homogenizirana na laboratorijskom dvovaljku. Sastav uzoraka prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Sastav uzoraka

Uzorak	NR/SBR (%)	Gumeni granulati (%)	Ulje Gumanol 460 (%)
U ₁ (NR/SBR + 0 GG)	100	0,0	0,0
U ₂ (NR/SBR + 15 GG)	86,2	12,9	0,9
U ₃ (NR/SBR + 25 GG)	79,4	19,8	0,8
U ₄ (NR/SBR + 35 GG)	73,5	25,7	0,7
U ₅ (NR/SBR + 45 GG)	68,5	30,8	0,7

2.2. Metode karakterizacije

2.2.1. Reološka svojstva

Pripremljenim uzorcima ispitana su reološka svojstva na reometru i munimetru. Reometar se sastoji od dva kalupa, fiksnog gornjeg dijela plate (160 °C) i donjeg dijela (160 °C) koji se zakreću za 0,5 °. Uzorak je 6 minuta izložen oscilirajućem smičnom naprezanju te su izmjereni minimalni i maksimalni otpor zakretanju, vrijeme potrebno da se dosegne 50 % (t'50) ili 90 % (t'90) vulkanizacije. Ispitivanje otpora tečenju uzoraka provedeno je na munimetru tijekom 5 minuta pri T=100 °C.

2.2.2. Mehanička svojstva

Ispitivanje mehaničkih svojstava ispitnih epruveta provedeno je na kidalici TensorCheck Profile. Ispitivanjem je određeno daljnje zarezivanje (N/mm), prekidna čvrstoća (N/mm²) i prekidno istezanje (%). Postupak ispitivanja tvrdoće uzorka zasniva se na mjerenju otpora kojeg pruža materijal prilikom utiskivanja igle mjernog uređaja u uzorak. Skala tvrdoće je od 0 za materijale male tvrdoće, kada se probojac u cijelosti utisne u uzorak, do 100, kada je dubina utiskivanja 0 ili nema nikakvog utiskivanja. Ispitivanje odbojne elastičnosti provedeno je na uređaju za mjerenje odbojne elastičnosti, a omogućava utvrđivanje elastičnosti elastomera s tvrdoćom od 30 – 85 točaka po IRHD, International Rubber Hardness Degrees (ISO 48, 1994; ASTM 1415-88, 1994). Normalizirana elastičnost predstavlja odnos između povratne energije i primijenjene energije u sudaru čekića uređaja i uzorka.

Mjerenje je izvedeno s obzirom na kut odboja čekića nakon udara. Uređaj automatski izračunava srednje i standardno odstupanje u 5 testova. Ispitivanjem habanja

(istrošenosti) uzoraka dobivena je procjena otpornosti na abraziju uzoraka. Abrazija standardnog uzorka dobivena je pomoću standardiziranog brusnog papira na rotirajućem valjku u određenom vremenskom razdoblju kada uzorak "prijeđe" duljinu od 40 m.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Reološka svojstva

Ispitivanjem reoloških svojstava uzoraka u koje je kao punilo dodan različiti udio recikliranog gumenog materijala u obliku mljevenog gumenog granulata, prikazuje značajan utjecaj granulata na promjenu reoloških svojstava. Uzorcima su ispitani minimalni i maksimalni otpor zakretanju na reometru s ciljem utvrđivanja postotka umrežavanja kaučukovih smjesa, a rezultati su prikazani u **tablicama 2 i 3**.

Iz **tablice 2** vidljivo je povećanje minimalnog otpora zakretanja uzoraka s povećanjem udjela dodanog gumenog granulata. Vrijednosti maksimalnog otpora zakretanju smanjuju se proporcionalno od uzorka U₁ (NR/SBR + 0 GG), pripremljenim bez gumenog granulata (14,81 dN m) do uzorka U₅ (NR/SBR + 45 GG) (11,68 dN m). Razlog tome je nemogućnost molekuskog umrežavanja prilikom vulkanizacije sirove gume sa gumenim granulatom jer je gumeni granulati već prethodno vulkaniziran. Podjednake vrijednosti brzine vulkanizacije svih uzoraka (Ts 1, Ts 2, t'50, t'90) upućuju na zaključak da dodatak gumenog granulata nema značajnijeg utjecaja na brzinu vulkanizacije, što je i logično s obzirom da gumeni granulati kao prethodno vulkaniziran materijal nema mogućnost interakcije sa ubrzivačima, umreživačima te aktivatorima koji direktno utječu na brzinu vulkanizacije NR/SBR gume (Ismail et al. 2001; Noriman et al. 2008).

Tablica 2. Rezultati ispitivanja otpora zakretanja

Uzorak	Otpor zakretanja (min) (dNm)	Otpor zakretanja (max) (dNm)	Ts 1 (min)	Ts 2 (min)	t'50 (min)	t'90 (min)
U ₁ (NR/SBR + 0 GG)	1,71	14,81	1,14	1,36	2,07	3,93
U ₂ (NR/SBR + 15 GG)	2,28	13,74	1,02	1,21	1,82	3,65
U ₃ (NR/SBR + 25 GG)	2,75	12,99	1,05	1,26	1,88	3,75
U ₄ (NR/SBR + 35 GG)	3,09	12,45	1,01	1,25	1,87	3,80
U ₅ (NR/SBR + 45 GG)	3,44	11,68	1,06	1,33	1,93	3,92

Ts 1/Ts 2 – vrijeme potrebno da otpor poraste za 1 MU, odnosno 2 MU (Mooney units)
t'50/ t'90 – vrijeme potrebno da se postigne 50 %, odnosno 90 % vulkanizacije

Tablica 3. Rezultati ispitivanja otpora zakretanja

Uzorak	Početni otpor zakretanja (MU)	Minimalni otpor zakretanja (MU)	Otpor zakretanja nakon 4 min (MU)
U ₁ (NR/SBR + 0 GG)	36,02	23,50	23,50
U ₂ (NR/SBR + 15 GG)	33,91	29,99	29,99
U ₃ (NR/SBR + 25 GG)	43,74	36,12	36,12
U ₄ (NR/SBR + 35 GG)	58,73	41,06	41,04
U ₅ (NR/SBR + 45 GG)	55,36	44,88	44,88

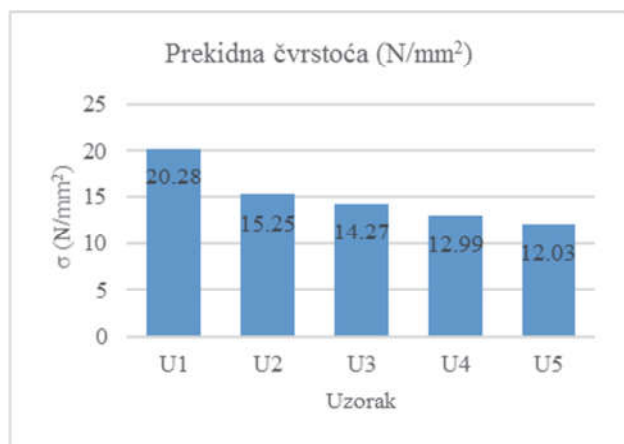
Tablica 4. Rezultati ispitivanja tvrdoće, odbojne elastičnosti i volumena habanja

Uzorak	Tvrdoća (ShA)	Odbojna elastičnost (%)	Volumen habanja (mm ³)
U ₁ (NR/SBR + 0 GG)	63	49,55	84,27
U ₂ (NR/SBR + 15 GG)	62	45,19	69,97
U ₃ (NR/SBR + 25 GG)	62	42,11	77,31
U ₄ (NR/SBR + 35 GG)	62	44,90	77,74
U ₅ (NR/SBR + 45 GG)	61	42,52	83,64

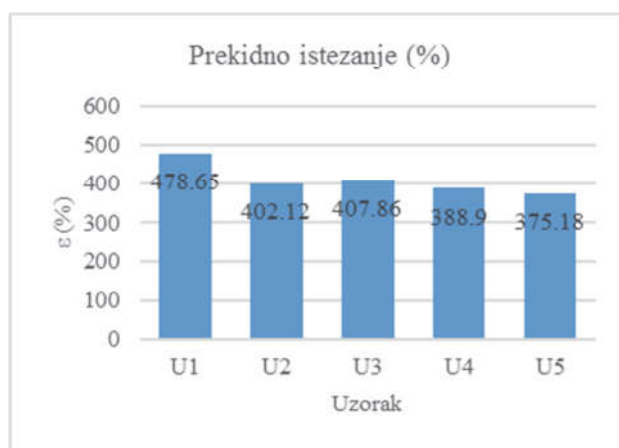
Iz rezultata ispitivanja otporu zakretanja (tablica 3), koji se izražava u Mooney-evim jedinicama (MU) vidljivo je rasipanje dobivenih vrijednosti s obzirom na početni otpor zakretanja. Uzorku U₁ (NR/SBR + 0 GG) početni otpor zakretanja iznosi 36,02 MU, uzorku U₂ (NR/SBR + 15 GG) 33,91 MU dok preostalim uzorcima vrijednosti početnog otpora zakretanja rastu. Za pretpostaviti je da izostanak dodatka procesnog ulja u uzorku U₁ utječe na dobiveni rezultat. Također, prema minimalnom otporu zakretanja može se zaključiti da uzorci kojima je dodano punilo u većem udjelu imaju veći otpor zakretanja u odnosu na početni uzorak odnosno na uzorak u kojem nema gumenog granulata (Ahmad et al. 2015).

3.2. Mehanička svojstva

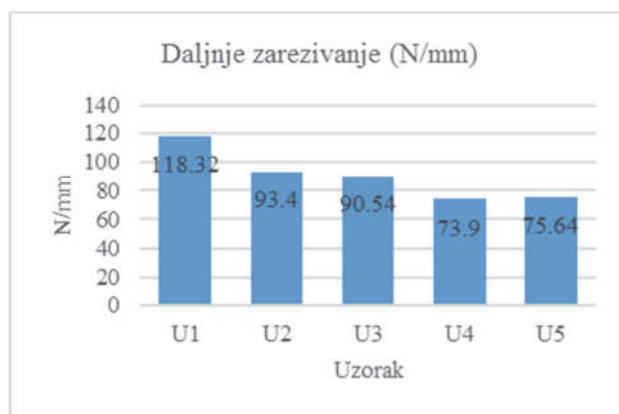
Mehanička svojstva polimernih materijala karakteristični su parametri koji opisuju ponašanje materijala pod djelovanjem mehaničke sile kao i slabljenje materijala u uvjetima uporabe. Nadalje, mehanička svojstva polimera, koji sadrži različite dodatke, ovisit će uz ostalo i o vrsti dodanih punila, kompatibilnosti punila s polimerom, veličini i raspodjeli čestica aditiva i dr. Pripremljenim uzorcima ispitana su mehanička svojstva odnosno prekidna čvrstoća, prekidno istezanje i daljnje zarezivanje, a rezultati su prikazani na slikama 1-3.



Slika 1. Prekidna čvrstoća



Slika 2. Prekidno istezanje



Slika 3. Daljnje zarezivanje

Ispitivanjem mehaničkih svojstava na kidalici (istezanje, čvrstoća, otpornost na daljnje zarezivanje) vidljivo je da dodatak zrnatog punila kao gumenog granulata (veličina čestica od 0,01 pa do 0,04 mm) ima znatan utjecaj na smanjenje mehaničkih svojstava. Općenito, može se zaključiti da su mehanička svojstva pripremljenih uzoraka U₂ (NR/SBR + 15 GG), U₃ (NR/SBR + 25 GG), U₄ (NR/SBR + 35 GG), U₅ (NR/SBR + 45 GG) narušena u odnosu na čisti uzorak U₁ (NR/SBR

+ 15 GG). Iz dobivenih vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i daljnjeg zarezivanja kod svih uzoraka za pretpostaviti je da se dodatkom većih koncentracija punila (gumeni granulat) mehanička svojstva smanjuju. Tvrdoća je svojstvo materijala, odnosno gume koja se protivi zadiranju stranog tijela u svoju strukturu. Za mjerenje tvrdoće guma koristi se tvrdoća po Shoreu A. Rezultati ispitivanja tvrdoće, odbojne elastičnosti i habanja prikazani su u **tablici 4**.

Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da između pripremljenih uzoraka u odnosu na početni uzorak postoje gotovo minimalna odstupanja. Međutim, dodatkom punila (gumeni granulat) ipak je vidljivo da se tvrdoća smanjuje s povećanjem udjela gumenog granulata u odnosu na početni uzorak (Rattanasom et al. 2009; Elen et al. 2012).

Odbojna elastičnost omogućava ispitivanje odnosa između povratne energije i primijenjene energije u sudaru čekića uređaja i uzorka. Procjena mjerenja izvodi se ovisno o kutu odboja čekića nakon udara. Ispitivanje se sastoji od pet mjerenja te se na temelju tih vrijednosti izračunava aritmetička sredina. Ispitivanjem odbojne elastičnosti vidljivo je smanjenje odbojne elastičnosti uzoraka U2 (NR/SBR + 15 GG), U3 (NR/SBR + 25 GG), U4 (NR/SBR + 35 GG), U5 (NR/SBR + 45 GG) u odnosu na početni uzorak U1 (NR/SBR + 15 GG) za 4 – 8 %.

Habanje, odnosno istrošenost uzorka daje uvid u procjenu otpornosti na habanje uzorka. Prije stavljanja uzorka na uređaj za ispitivanje habanja, izračunava se volumen standardnog uzorka. Nakon izračunatog početnog volumena, ispitni uzorak stavlja se na uređaj na kojem uzorak prelazi 40 m preko standardiziranog brusnog papira (Mohamed et al. 2011). Nakon toga, uzorku se mjeri volumen te se rezultat habanja prikazuje razlikom između početnog volumena i volumena nakon ispitivanja. Iz dobivenih rezultata habanja, vidljivo je da analiza napredovanja oštećenja po volumenu uzorka pokazuje da su svi uzorci s gumenim granulatom bolji od početnog uzorka U1 bez obzira na činjenicu da su vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i daljnjeg zarezivanja ispitivanih uzoraka znatno niže u odnosu na uzorak U1.

4. ZAKLJUČAK

Miješanje polimernih materijala uspješna je metoda pripreme novih polimernih materijala koji imaju poboljšana svojstva u odnosu na polazne komponente. Mehaničko miješanje jedna je od najstarijih metoda za pripremu polimernih mješavina, primjerice miješanjem prirodne gume (NR) i stiren-butadien (SBR) gume uz dodatak različitih vrsta punila moguće je produžiti životni vijek guma što je vrlo važno za razvoj i izradu novih materijala.

Ispitivanjem mehaničkih i reoloških svojstava pripremljenih polimernih mješavina, vidljivo je da dodatak gumenog granulata kao punila ne utječe znatnije na ispitivana svojstva jer dobivene vrijednosti još uvijek udovoljavaju potrebnim standardima kvalitete krajnjeg proizvoda. S obzirom da se određeni udio reciklirane otpadne gume koristi u proizvodnji novih gumenih proizvoda, potrebno je poznavati svojstva budućeg proizvoda odnosno potrebno je istražiti dozvoljeni udio

gumenog granulata u mješavini. Također, miješanje gumenog granulata, kao produkta recikliranja otpadnih guma, s kompatibilnim polimernim materijalima zasigurno će biti prihvaćen kao jedan od alternativnih načina rješavanja problema otpadnih guma s ciljem dobivanja novog proizvoda.

5. LITERATURA

Ahmad HS, Ismail H, Azura AR (2015), Comparison properties of natural rubber/virgin acrylonitrile-butadiene rubber and natural rubber/recycled acrylonitrile-butadiene rubber blends. *Iran Polym J* 28 185–195.

ASTM 1415-88 (1994), Test Method for Rubber Property – International Hardness

Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste

Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives

Elen BAV, Pacheco LL, Visconte Y, Furtado CRG, Neto JRA (2012), Recycling of rubber: Mechano-chemical Regeneration. In: Whyters MC (ed) *Advances in Materials Science Research*, Nova Science Publishers

Ismail H, Tan S, Poh BT (2001) Curing and mechanical properties of nitrile and natural rubber blends. *J Elastom Plast* 33:251–262

ISO 48: 1994, Physical Testing of Rubber, Methods for the Determination of Hardness

Liang H, Fukahori Y, Thomas AG, Busfield JJC (2010), The steady state abrasion of rubber: Why are the weakest rubber compounds so good in abrasion?. *Wear* 268 (5–6):756–762

Mohammed BS, Azmi NJ, Abdullahi M (2011), Evaluation of rubbercrete based of ultrasonic pulse velocity and rebound hammer tests. *Constr Build Mater* 25:1388-1397.

Noriman NZ, Ismail H, Rashid A (2008) Curing characteristics, mechanical and morphological properties of styrene butadiene rubber/virgin acrylonitrile-butadiene rubber (SBR/vNBR) and styrene butadiene rubber/recycled acrylonitrile-butadiene rubber (SBR/rNBR) blends. *Polym Plast Technol Eng* 47:1016–1023.

Rattanasom N, Prasertsri S, Ruangritnumchai T (2009) Comparison of the mechanical properties at similar hardness level of natural rubber filled with various reinforcing-fillers. *Polym Test* 28:8–12.