# Morfologija i dimenzijska stabilnost mješavine EPDM kaučuka i reciklirane gume

**Živković, Ivana**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:700313

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-29**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Živković

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Živković

ZAVRŠNI RAD

# MORFOLOGIJA I DIMENZIJSKA STABILNOST MJEŠAVINE EPDM KAUČUKA I RECIKLIRANE GUME

Student: Ivana Živković

Voditelj rada: prof.dr.sc. Zlata Hrnjak-Murgić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr.sc. Zlata Hrnjak-Murgić
dr. sc. Zvonimir Katančić
izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Zagreb, rujan 2015.

*Veliko hvala prof.dr.sc. Zlati Hrnjak-Murgić na mentorstvu i materijalima za rad. Također veliko hvala asistentu dr.sc. Zvonimiru Katančiću na strpljenju, pomoći i trudu pri pisanju ovog rada te pri izvođenju eksperimentalnog dijela. Hvala mojoj obitelji na podršci i vjeri.*

# SAŽETAK

U ovome radu provedena su ispitivanja djelovanja nafte na dimenzijsku stabilnost polimerne mješavine etilen/propilen/dienskog kaučuka (EPDM) i reciklirane gume tj. bubrenje mješavine u nafti. Pripremljene su tri serije uzoraka koje su sadržavale različite udjele gumenog reciklata. Prve dvije serije razlikovale su se po udjelu umrežavala, dok je treća serija imala miješani gumeni reciklat za razliku od prve dvije serije koje su sadržavale homogeni EPDM reciklat. Svim ispitivanim uzorcima određen je stupanj bubrenja u sirovoj nafti u vremenskom periodu od 0,5 h do 168 h.

Osim ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu uzorcima je određena i morfologija pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).

Iz rezultata je vidljivo da stupanj bubrenja polimernih mješavina u početku naglo raste, a zatim sve sporije te se nakon 7 dana postiže ravnotežni stupanj bubrenja nakon kojeg uzorak dalje ne bubri. Kod uzoraka koji su sadržavali homogeni EPDM reciklat vidljivo je da se stupanj bubrenja smanjuje s porastom udjela reciklata, dok u slučaju heterogenog reciklata stupanj bubrenja se povećava. Najfinija morfologija je vidljiva kod uzoraka koji sadrže veći udio umrežavala, a ti uzorci su pokazali i najmanje bubrenja, dok je kod uzoraka s miješanim reciklatom vidljiva vrlo gruba morfologija.



**Ključne riječi:** polimerna mješavina, etilen/propilen/dienski kaučuk (EPDM), reciklirana guma, bubrenje

## SUMMARY

In this work investigation of effect of crude oil on dimensional stability i.e. swelling degree of polymer blend of ethylene/propylene/diene rubber (EPDM) and recycled rubber was carried out. Three series of samples containing different loadings of recycled rubber were prepared. The first two series had homogeneous EPDM recyclate but they have differed by crosslinking agent loading, while a third series had a heterogeneous mixed tire recyclate. For all tested samples, the swelling degree in crude oil over a period of 0.5 h to 168 h was measured.

Besides the dependence of swelling degree on time, morphology of samples was determined using scanning electron microscopy (SEM).

The results showed that the swelling degree of polymer blends increases fast in the beginning bur more slowly afterword and after 7 days equilibrium swelling degree is achieved after which the samples do not swell anymore. For samples containing homogeneous EPDM recyclate it is evident that the swelling degree decreases with increase of loading of recyclate, while in the case of heterogeneous recyclate swelling degree increases with recyclate loading. The finest morphology is visible in samples containing higher proportion of crosslinking agent, and these samples showed the smallest swelling degree, while the samples with mixed recyclate have very rough morphology.

Keywords: polymer blend, ethylene propylene diene rubber (EPDM), recycled rubber, swelling

# SADRŽAJ

1. UVOD ..... 1
2. OPĆI DIO ..... 2
2.1. POLIMERNI MATERIJALI ..... 2
2.2. ELASTOMERI ..... 4
2.3. RECIKLIRANJE POLIMERNIH MATERIJALA ..... 6
2.3.1. Mehaničko recikliranje ..... 9
2.3.2. Mehaničko recikliranje gume ..... 10
2.4. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA ..... 13
2.4.1. Bubrenje elastomera ..... 14
2.4.2. Morfologija polimernih mješavina ..... 17
3. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 22
3.1. MATERIJALI ..... 22
3.2. PRIPRAVA UZORKA ..... 22
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE ..... 24
3.3.1. Stupanj bubrenja ..... 24
3.3.2. SEM analiza ..... 24
4. REZULTATI I RASPRAVA ..... 25
4.1. STUPANJ BUBRENJE U NAFTI ..... 25
4.2. SEM ANALIZA ..... 30
5. ZAKLJUČCI ..... 32
6. LITERATURA ..... 33
ŽIVOTOPIS ..... 34

# 1. UVOD

Polimeri su makromolekularni spojevi izgrađeni od velikog broja osnovnih jedinica - mera. U makromolekuli meri su međusobno povezani kovalentnim vezama. Polazne jedinice koje sudjeluju u sintezi makromolekula nazivaju se monomeri. Prednosti polimera su mala gustoća, lako oblikovanje, otpornost prema atmosferilijama i kemikalijama, otpornost prema koroziji i gnjiljenju, dobri su izolatori topline i elektriciteta, imaju sposobnost prigušivanja zvuka i lako se bojaju dok su im nedostaci

mala čvrstoća, dimenzijska nestabilnost, mala toplinska otpornost, lako su zapaljivi, te su skloni starenju i razgradnji.[1]

EPDM je sintetska guma najviše kategorije, čija su fizikalna svojstva najbliža svojstvima elastomera (prirodne gume). Materijal je specijalno pripremljen za proizvodnju brtvenih profila s bazom na EPDM-u. Karakteristike ovog materijala su dugotrajnost, fleksibilnost, otpornost na izbjeljivanje, odlična dinamička svojstva, velika elastičnost i čvrstoća, temperaturni raspon od -40°C do +80°C, otprnost na boje na vodenoj i akrilnoj bazi, UV stabiliziran. Ovaj tip materijala po svom kemijskom sastavu je najbliži prirodnoj gumi tako da je područje primjene ovog tipa materijala u profilnim sistemima gdje je brtva direktno izložena atmosferskim utjecajima, te su postavljeni najviši zahtjevi.

Predmet istraživanja ovoga rada bilo je ispitivanje dimenzijske stabilnosti ( stupnja bubrenja) polimerne mješavine EPDM kaučuka i reciklirane gume u nafti, te utjecaj gumenog reciklata na morfologiju mješavine.

# 2. OPĆI DIO

## 2.1. POLIMERNI MATERIJALI

Polimeri su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna. Naziv *polimer* grčkog je podrijetla, nastao je od dvije riječi, *poli*, grč. što znači mnogo i *meros*, grč. što znači dio. Prvi put ga je uporabio švedski kemičar Jons Jakob Berzelius još 1833. godine, nazvavši tako kemijske spojeve koji se sastoje od istovrsnih ponavljanih jedinica, mera tada se takva molekula naziva polimer.[2] Polimerni materijali su tehnički upotrebljive tvari kojima osnovu čine polimeri. Ubrajaju se među najvažnije tehničke materijale današnjice. Najviše služe kao konstrukcijski materijali i upotrebljavaju se svuda gdje i uobičajeni materijali – metali, drvo, keramika, staklo, tekstilna vlakna, kaučuk, guma, ali su zbog svojih posebnih svojstava našli i specifičnu primjenu te omogućili napredak u mnogim područjima ljudske djelatnosti. Prirodne polimerne materijale rabio je čovjek od svojega postanka. Prvi polimerni polusintetski proizvod, celulozni nitrat, dobiven je 1845., a svojstva su mu poboljšana 1870., kada se kao omekšavalo dodao kamfor te se tako proizveo *celuloid.* Prvi potpuno sintetski polimerni materijal pripravio je 1907. Leo Hendrik Baekeland reakcijom fenola i formaldehida te umrežavanjem u čvrsti i tvrdi materijal, koji se ubrzo, pod imenom *bakelit,* počeo rabiti kao izvrstan električni izolator. Industrijska proizvodnja polimernih materijala u većem je opsegu započela između 1930. i 1940., a već 1979. po volumenu je premašila proizvodnju čelika.[3]

Razlikujemo prirodne i/ili biopolimere i sintetske polimere, prvi nastaju biosintezom u živim organizmima, a drugi nastaju sintezom niskomolekularnih tvari pri čemu nastaju makromolekule. Osnovna razlika između sintetskih i prirodnih polimera je u strukturi i veličini polimernog lanca, sintetski polimeri sastoje se od niza istovrsnih ponavljajućih jedinica prosječne veličine i nasumične strukture dok prirodni polimeri su makromolekule točno određene strukture, sastava i veličine. Iznimka je prirodna guma koja je po strukturi lanca u potpunosti jednaka sintetskim polimerima budući da se kod nje u nizu ponavlja izopropilenska jedinica i kao takva poslužila je kao predložak za sintezu sintetskih polimera.[2] Prirodni polimerni materijali su drvo, papir, biljna i životinjska vlakna, prirodni kaučuk, prirodne smole, neki silikatni proizvodi. Sintetski polimerni materijali proizvode se kemijskim reakcijama polimerizacijom od monomera dobivenih uglavnom iz nafte i prirodnoga plina, a glavne su vrste poliplasti, elastomeri (kaučuk i guma) i kemijska vlakna. U istim područjima primjene polimerni materijali pokazuju, u usporedbi s uobičajenim

materijalima, bolja svojstva. Tako npr. ne hrđaju kao metali, ne razbiju se lako kao staklo, prema vlazi su otporniji od papira. Smatra se da je već danas gotovo 20% plastike nemoguće zamijeniti alternativnim materijalima. Polimerni materijali imaju veliku važnost kao ambalaža (folije, boce, pakiranja prehrambenih i farmaceutskih proizvoda, slika 1), u građevinarstvu (vrata i prozori, krovovi, odvodne cijevi), u elektroindustriji (izolacija kabela, električni i elektronički uređaji), automobilskoj industriji (odbojnici, armaturne ploče, tapeciranje), za izradbu namještaja, kućanskih i uredskih aparata i potrepština i sl.



***Slika 1.*** Polimerni materijali - ambalaža

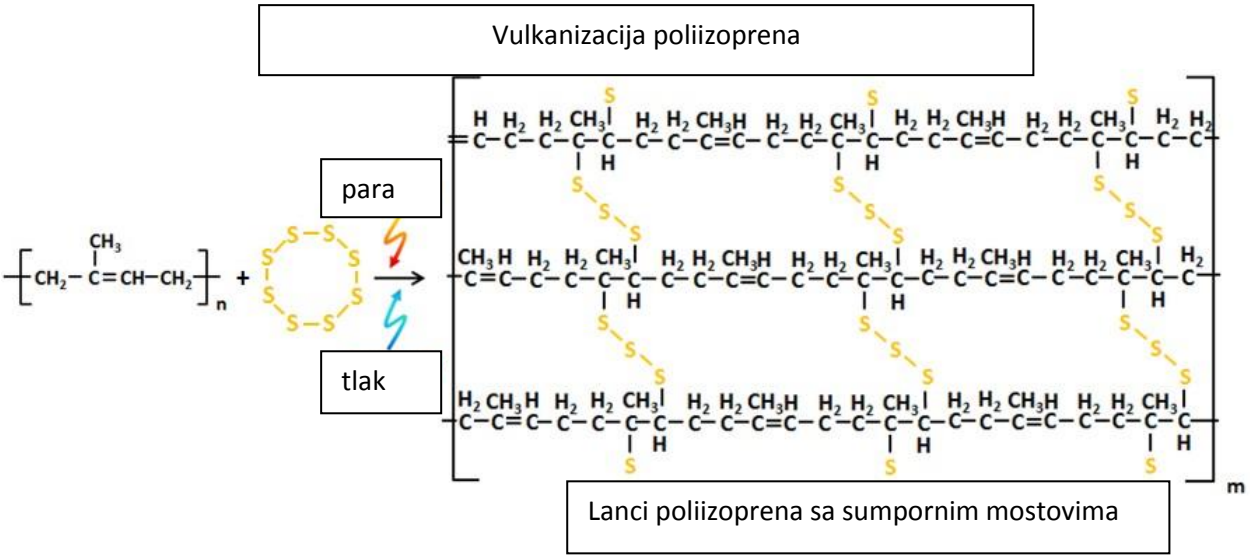
Danas se proizvodi više od 50 temeljnih vrsta polimernih materijala, a glavninu (gotovo 80%) čine njih pet: različiti tipovi polietilena (32%), polipropilen (20%), poli(vinil-klorid) (16,5%), polistiren i poli(etilen-tereftalat). 2004. godine u svijetu je proizvedeno 224 milijuna tona plastike, od toga 29% u istočnoj Aziji, 26% u Sjevernoj Americi, 24% u zemljama EU-a, 9% u istočnoj Europi, a po 6% u Japanu, Africi i na Bliskom istoku.

Polimerni materijali počeli su se u Hrvatskoj proizvoditi od uvoznih sirovina odmah nakon II. svjetskog rata. Tako je već 1945. u Chromosu u Zagrebu počela proizvodnja fenol-formaldehidnih smola, a 1961. i polistirena. U Kaštel Sućurcu izgrađena je 1950. tvornica vinil-klorida i poli(vinil-klorida), a u Zagrebu 1963. tvornica Organska kemijska industrija (OKI), koja je proizvodila polietilen niske gustoće, obični i pjenasti polistiren. Proizvodio se i polistiren povećane udarne čvrstoće (DOKI). 1974. godine izgrađena je INA – Petrokemijska industrija u Omišlju s velikim kapacitetima za proizvodnju vinil-klorida i polietilena niske gustoće. Danas se u Hrvatskoj u većem opsegu proizvode samo polietilen niske gustoće, polistiren i poli(vinil-klorid), no u znatnom je opsegu zastupljena preradba uvezenih polimernih materijala. Veće proizvodne kapacitete imaju DIOKI (Zagreb i Omišalj), Chromos –Tvornica smola i Oriolik. 2004. godine hrvatska je proizvodnja polimernih materijala iznosila 183 200 tona.[3]

## 2.2. ELASTOMERI

Elastomeri su materijali koji podnose velike deformacije uslijed djelovanja sile, pritom ne dolazi do pucanja materijala, što više materijal u potpunosti poprima svoj prvobitni oblik, nakon prestanka djelovanja sile. Osnovno svojstvo im je elastičnost, što podrazumijeva potpun oporavak materijala nakon deformacije. [4]

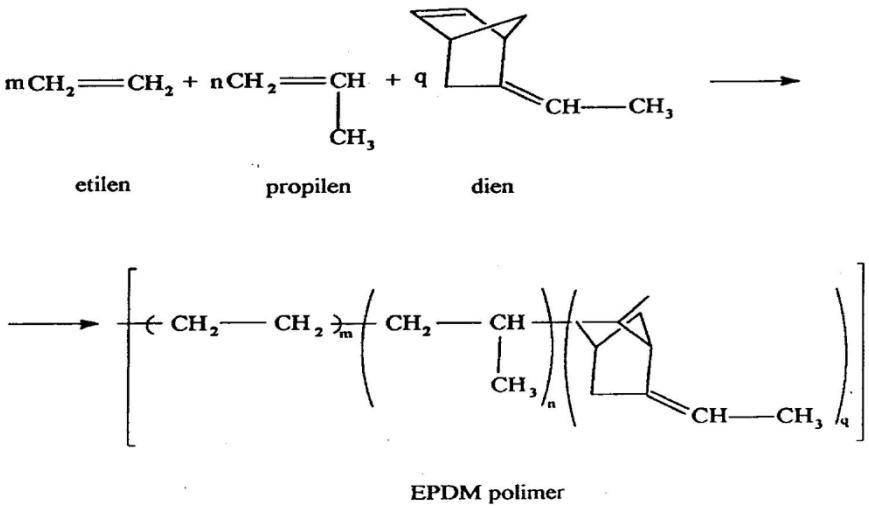
Elastomeri su skupina polimernih materijala koja obuhvaća sve materijale na bazi prirodnoga i sintetskoga kaučuka i sintetske polimerne materijale sa svojstvima sličnima kaučuku (npr. polibutadien, kopolimeri stiren-butadien i etilen-propilen, silikonski i fluorirani kaučuk). Građeni su od dugih, linearnih, makromolekularnih lanaca koji su međusobno povezani i slabo umreženi vulkanizacijom. Time se sprječava njihovo plastično oblikovanje, ali ostaje sačuvana pokretljivost dijelova lanaca, što im daje izrazita elastična svojstva. U neopterećenu stanju imaju definirani oblik u koji se gotovo potpuno vraćaju i nakon snažnoga djelovanja vanjske sile i jakog izobličenja. Vulkanizacijom prikazanom shematski na slici 2, tj. zagrijavanjem uz prisutnost umrežavala (sumpor, peroksid ili neko drugo sredstvo s funkcionalnim grupama, te metalni oksidi), uz dodatak različitih dodataka i punila (čađe, oksida silicija, aluminija, titana i cinka), elastomeri se prevode u gumu i mnogobrojne gumene proizvode velike rastezne čvrstoće i elastičnosti.[3]




***Slika 2***. Vulkanizacija prirodnog kaučuka

Najpoznatiji elastomeri su: poliizopren (PI), stiren/butadien/stiren (SBS), poliuretani (PU), silikonski kaučuk te etilen/propilen/dienski kaučuk. Etilen/propilen/dien (EPDM) čija je struktura prikazana na slici 3. dobiva se kopolimerizacijom monomera etilena i propilena a udio etilena je od 20-80 %. Vulkanizira se s peroksidima a može i radijacijski. Dobro je

postojan na utjecaj ozona, karakterističan je po tome što se u njega mogu umiješati veće količine ulja i punila. Upotrebljava se u autoindustriji, kao brtve kod strojeva za pranje rublja i hladnjaka, za cjevovode, materijale za pokrivanje krovova, elektroizolacije i kao brtve za avioindustriju i naftnoj industriji [5,6].




***Slika 3***. Strukturna formula EPDM-a

## 2.3. RECIKLIRANJE POLIMERNIH MATERIJALA

Da bismo polimerne materijale reciklirali prethodno je potrebno pripremiti ih. Neophodno je usitnjavanje otpadne plastike da bi bila prikladna za transport i prikladnija za punjenje reciklažnog postrojenja. Usitnjavanje otpadne plastike neophodno je za mehaničko recikliranje kao i za sve ostale oblike recikliranja: kemijsko i spaljivanje.

Mehaničke tehnike usitnjavanja su:

- mrvljenje i granuliranje
- zgušćivanje i zbijanje
- mljevenje u prah

Često se ovi postupci usitnjavanja kombiniraju sa procesom recikliranja. Postupak usitnjavanja otpadne plastike omogućuje odstranjivanje ostalih materijala sa proizvoda. Prvo se takav kompozitni materijal usitni na veličinu na kojoj plastika i drugi materijal više nisu međusobno povezani (došlo je do razvijanja uslijed usitnjavanja). Tada se može provesti njihovo sortiranje primjenom struje zraka ili „zračnih“ stolova i na principu različite gustoće i oblika čestica. Na takvom „zračnom stolu“ lakše čestice će lebdjeti, a teže čestice ostaju ležati na stolu na kojem ih pokretna traka nosi dalje. Ovakva metoda je naročto prikladna za odvajanje gume ili aluminija od termoplasta.

Glavni ciljevi zbrinjavanja polimernog otpada kao načina zbrinjavanja su: smanjivanje upotrebe prirodnih resursa, smanjivanje količine otpada i u konačnici zaštita okoliša. Ako je potrošnja resursa pri recikliranju otpadnih materijala veća od one za primarnu proizvodnju, upotreba nema ni ekološko ni gospodarsko opravdanje. Pri čemu se ne smije zaboraviti potrošnja energije koju je potrebno uložiti za sakupljanje i prijevoz otpada. To je posebno izraženo kod polimernog otpada i to kod ambalaže jer je ambalaža u 60% slučajeva lakša od 10g po jedinici proizvoda. Pojam recikliranje ili oporavak označava ponovnu uporabu plastičnog otpada, što podrazumijeva iskorištavanje energije koja se dobije spaljivanjem otpada, depolimerizaciju uz proizvodnju monomera, vraćanje ponovno u proizvodni ciklus te uključivanje plastičnog i gumenog otpada u biološki ciklus ugljika u prirodi. Nakon upotrebe proizvoda on se odlaže na odlagališta ili se reciklira. Načini oporavka ( recikliranja) plastičnog otpada su:

- materijalni oporavak

- kemijski oporavak
- otopinski oporavak
- biorazgradnja- kompostiranje

Tijekom termičke prerade polimera odnosno recikliranjem dolazi do neželjenih degradacijskih procesa kao što su: toplinska degradacija, termo- oksidacijska degradacija, depolimerizacija, nastajanje nusprodukata, interakcija novonastalih nusprodukata s polimerom. Reciklirani polimer karakterizira se fizikalnim i mehaničkim svojstvima kao što su: temperatura taljenja, temperatura staklišta, prekidna čvrstoća, modul elastičnosti te žilavost. Poznato je da zagrijavanje polimera iznad temperature staklišta može uzrokovati rekristalizaciju koja povećava točku taljenja te dovodi do promjene drugih svojstava: čvrstoće, tvrdoće, promjene optičkih svojstava. [2]

Razvojem kvalitetnih polimernih materijala, kao i poboljšanja postupaka njihove prerade, postignuto je da se za izradu velikog broja proizvoda sada koristi mnogo manje polimernih materijala, pa se samim tim pored uštede u sirovinama i energiji smanjuje i polimerni otpad. Primjenom računala pri izboru vrste polimernog materijala, konstrukciji i dizajnu oblika proizvoda, kao i kombinacijom polimernih materijala sa drugim vrstama materijala moguće je ostvariti značajno smanjenje mase polimera po jedinici proizvoda, a samim tim i odgovarajuće smanjenje polimernog otpada. Najjednostavniji način recikliranja polimernog otpada u cilju dobivanja novih materijala se ostvaruje u slučaju kada se radi o termoplastičnim polimerima iz otpada. Takav otpad nastaje pri proizvodnji i preradi termoplastičnih polimera i najčešće se koristi na mjestu nastajanja. Budući da se radi o homogenom i čistom polimernom otpadu njegovo korištenje je vrlo jednostavno i najčešće se sastoji od sakupljanja, usitnjavanja, miješanja sa sviježim polimerom, topljenja i prevođenja u željeni oblik . Dobiveni reciklat se može koristiti za izradu istih proizvoda kao i svježi polimer (interno recikliranje). Primjenom ovoga otpada se djelomično supstituira svježi polimer i postiže smanjenjem cijene proizvoda. Ako se prerada ovakvog otpada vodi u za to specijaliziranim pogonima onda je to eksterno recikliranje. Da se u slučaju ovog tipa reciklaže ne radi samo o rješavanju problema zaštite životne sredine, već o poslu u kojem se ostvaruje profit, govori i činjenica da je u Njemačkoj već registrirano oko 250 tvornica, koje se bave i recikliranjem polimernog otpada i u kojima se godišnje preradi oko 75.0000. tona polimernog otpada. [7]

***Tablica 1.*** Prikaz oznaka polimernih materijala za recikliranje

| SIMBOL | SKRAĆENICA | NAZIV POLIMERA | KORIŠTENJE |
|---|---|---|---|
|   | PET ili PETE | polietilen tereftalat | Reciklira se da bi se proizvela polieterna vlakna, mekih boca za piće i termoizolacijskih ploča |
|   | HDPE | Polietilen visoke gustoće | Reciklira se da bi se proizvele boce,šalice, oprema za igranje, poljoprivredne cijevi |
|   | PVC ili V | Polivinil klorid | Reciklira se da bi se proizvele cijevi, ograde i boce koje se ne koriste u prehrani |
|   | LDPE | Polietilen niske gustoće | Reciklira se da bi se proizvele plastične vrećice, razni kontenjeri, razne boce, cijevi i razna laboratorijska oprema |
|   | PP | Polipropilen | Reciklira se u razne dijelove za vozila i industrijska vlakna |
|   | PS | Polistiren | Reciklira se u raznu uredsku opremu, igračke, kutije, izolacijske ploče i proširene polistirenske proizvode |
|   | Ostalo | Ostala plastika, polikarbonat,najlon | |

### 2.3.1. Mehaničko recikliranje

Materijalni oporavak je najpoznatiji oblik ponovne uporabe polimera, a pridonosi smanjenju upotrebe prirodnih resursa, smanjenje nastajanja otpada te zaštite okoliša. Predstavlja toplinsku preradu materijala, taljenje i ekstruziju korištenih polimera u svrhu dobivanja drugih artikala (industrija termoplasta). Tako se reciklirani termoplasti koriste samo kao smjesa sa originalnim polimerom za primarnu namjenu, jer sami ne bi zadovoljili mehaničke zahtjeve i izgled konačnog proizvoda.

Materijalni oporavak možemo podijelit i na:

1) primarno recikliranje čistog plastičnog otpada radi ponovne prerade
2) sekundarno recikliranje upotrebljenog proizvoda.

*Primarno recikliranje*

podrazumijeva upotrebu čistog plastičnog otpada tj. regeneriran otpad, te otpad s proizvodne linije. Tijekom procesa recikliranja, temperatura i t lak mogu povećati termomehaničku razgradnju što uzrokuje promjenu molekulskih masa. Pri visokim temperaturama bitno se snižava molekulska masa, dok kod nižih temperatura nema većih promjena. Utjecaj temperature kod višekratnog ekstrudiranja na degradaciju (na molekulnemase) je značajan.

*Sekundarno recikliranje*

reciklira se heterogeni i homogeni otpad, a podrazumijeva oporavak polimernog otpada nakon uporabnog vijeka, odnosno nakon korištenja proizvoda. Svojstva polimera recikliranih sekundarnim načinom ne ovise samo o načinu reciklaže, već i o proizvodnoj prošlosti polimera. Otežavajuća okolnost je izloženost polimera fotooksidaciji tijekom uporabe, pri čemu dolazi do razgradnje i gubitka određenih svojstava polimernog materijala. Pri recikliranju heterogenih polimernih materijala osnovni je problem nekompatibilnost (nemješljivih) različitih polimera, PE, PVC, PET…..Poznato je da je samo nekoliko polimernih materijala kompatibilno (mješljivo). Stoga se u većini slučajeva kod recikliranja heterogenog polimernog otpada dodaje treći polimer (kopolimeri, graft kopolimeri), u malim količinama, kako bi se povezala dva nekompatibilna polimera.

*Recikliranje homogenog otpada*

Prilikom recikliranja homogenog polimernog otpada podrazumijeva se recikliranje samo jedne vrste polimera. Najznačajnija su postrojenja za recikliranje PE – filma i folija i postrojenja za recikliranje PET – boca.

*Recikliranje heterogenog polimernog otpada*

Recikliranje heterogenog polimernog otpada podrazumijeva zajednički oporavak više vrsta različitih polimera i dobivanje novog polimernog materijala. Sedamdesetih godina razvijeno je nekoliko industrijskih postupaka recikliranja heterogenog polimernog otpada, a neki od njih našli su primjenu i u praksi. Pri tome je utvrdeno da ni jedna smjesa PE, PS i PVC-a ne pokazuje bolja svojstva od pojedinih sastojaka. Tako već 5 % PVC-a ili PS-a znatno snižava savojnu žilavost PE-LD. Kada se u mješavinu PE-LD/PVC ili PE-LD/PS doda kompatibilizator kao što je klorirani polietilen (PE-C) bitno se poboljšaju mehanička svojstva.

### 2.3.2. Mehaničko recikliranje gume

Pravilnikom o načinu postupanja s otpadnim gumama propisuje se gospodarenje otpadnim gumama (skupljanje, skladištenje, uporaba i osiguranje sredstava za gospodarenje otpadnim gumama) te način vođenja podataka o gospodarenju otpadnim gumama. Otpadna guma je svaka vrsta otpadne gume koju posjednik radi oštećenja, istrošenosti ili drugih uzroka ne može upotrebljavati te ju odbacuje ili namjerava odbaciti. Otpadne gume čine otpadne gume osobnih automobila, autobusa, teretnih automobila, kombiniranih automobila. Otpadne gume, prikazane na slici 4, ako se ne zbrinu ujedno predstavljaju i opasni otpad.



***Slika 4.*** Otpadne gume

Recikliranje gume podrazumijeva ponovnu upotrebu gume kao punila u novim gumama ili kemijsku, termičku i mehaničku devulkanizaciju gume s namjerom da se dobije materijal sličan onom čistom koji bi se mogao ponovno vulkanizirati. Guma je materijal dobiven vulkanizacijom polimera kod kojeg dolazi do kemijskog povezivanja polimernih lanaca pri čemu nastaje umrežena struktura, mreža elastičnih svojstava. Procesom umreženja nastaje gotov proizvod zadanog oblika, a nastala umreženja onemogućuju taljenje, otapanje materijala a da pritom ne dođe do degradacije, tj. do cijepanja umreženja. Nije moguće kao kod plastomera taljenjem prevesti materijal u novi proizvod novog oblika, dakle oni se mogu oblikovati u taljevini. Nadalje neumreženi polimeri su topljivi dok se umreženi (gume) polimeri ne mogu otapati. Iz navedenih razloga postupak recikliranja gume zahtjevniji je nego što je slučaj kod plastike.

Recikliranje gume danas podrazumijeva sve procese gdje se gumeni otpad prevodi u oblik za ponovnu upotrebu te se dobivaju novi artikli za nove primjene. Jedan od najstarijih oblika recikliranja gume je tzv. „Heather/Pan Process“ koji je prvi puta izveo Hall 1858. godine. Od tada je predlagano bezbroj metoda tijekom istraživanja recikliranja gume kao npr.: ponovna upotreba (re-use i re-treading), mehaničko recikliranje (reclaiming, grinding and surface activation), kemijsko recikliranje (piroliza plinifikacija i hidrogenacija) i energetski oporavak/recikliranje (spaljivanje). Visoke temperature i visoki tlakovi se primjenjuju kod gotovo svih metoda recikliranja gume.

Procesi recikliranja gume stalno se razvijaju s ciljem ponovne upotrebe gume, a da je ta upotreba što bliža originalnoj upotrebi gume. Takva vrsta metoda recikliranja gdje se guma upotrebljava kao i originalna guma naziva se devulkanizacija (reclaiming). Tijekom devulkanizacije umreženje gume se cijepa i to cijepanjem lanaca mreže. Produkt se može koristiti za revulkanizaciju te se dobiju novi gumeni proizvodi. Devulkanizirana guma ima različitu molekulnu strukturu u usporedbi sa nevulkaniziranom gumom zbog niskih molekulnih masa revulkanizirane gume materijali ili proizvod će imati niža mehanička svojstva u usporedbi sa proizvodom od originalne gume, budući da će revulkanizacijski uvjeti znatno utjecati na promjenu molekulnih masa. Međutim, na nesreću selektivni proces koji bi mogao cijepati umreženja a da pritom ne cijepa osnovni lanac za sada još nije poznat.

Devulkanizacijski procesi gdje dolazi do razaranja umreženja gume se mogu razvrstati u četiri grupe:

- kemijski procesi
- termo-kemijski procesi
- mehanički proces
- iradijacijski proces

Kod mehaničkog procesa materijal se usitnjava pri čemu se kida umrežena guma, koja se potom plastificira. Lancaster-Bambury proces je jedan od najstarijih, u tom procesu se gumeni otpad oslobođen vlakana miješa sa sredstvom za oporavak i melje velikom brzinom kod visokih tlakova. Mljevenje se smatra mehaničkom metodom recikliranja gume. Tako obrađena guma može se koristiti kao ojačavalo tj. kao punilou novim proizvodima. Materijal dostiže temperature od 250 °C za 3-12 minuta i potom se hladi, očisti i profiltrira (ocijedi). Jedan od prvih kontinuiranih procesa recikliranja koji je razvijen koristi jednopužni ekstruder gdje je gumeni otpad samljeven na veličinu čestica od 0,6 mm (bez vlakana). Guma je tada podvrgnuta velikim smicanjima u ekstruderu na temperaturi od 170-205 °C, a vrijeme ekstrudiranja je 1-3 minute. Kraj ekstrudera je konusnog oblika i samo plastificirani materijal može proći kroz takvu konusnu diznu. Toyota je razvila proces prema kojem nevulkanizirana guma, mljevena guma, plastifikacijsko ulje i sredstvo za oporavak pomiješaju se u omjeru 100.30:10:1 te se zajedno mastificira u mlinu ili ekstruderu i dobije se mješavina koja sadrži devulkaniziranu gumu. Guma se dodaje u ekstruder i to 10 kg/h, zatim se hladi u vodenoj kupelji, brzina rotacije vijka je 100-400 rpm, a temperatura od 50-400 °C. Različita sredstva za oporavak mogu se koristiti kod tog procesa radi kidanja sumpornih umreženja. Ovaj proces je testiran za 4 vrste guma: prirodnu, stirenbutadiensku, butadiensku i EPDM gumu. [8]

## 2.4. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA

Karakterizacija materijala odnosno proizvoda podrazumijeva utvrđivanje vrste materijala od kojih se sastoji proizvod te određivanje svojstava tog materijala čime se definira kvaliteta proizvoda. Karakterizacija materijala nam omogućuje:

- određivanje kvalitete materijala, odnosno proizvoda
- praćenje procesa proizvodnje
- istraživanje i razvoj novih materijala

Metode kojima se karakteriziraju materijali, odnosno određuje kvaliteta proizvoda, su normirane (standardizirane) i detaljno opisane u normama (ISO- norma). Metode karakterizacije su: spektroskopske (NMR, FTIR, UV), toplinske (DSC, TGA, DMA), mikroskopske (SEM, TEM) i mehaničke (test naprezanja, žilavosti). Karakterizacijom materijala opisuju se polimeri i polimerni lanci prema: kemijskom sastavu, strukturnoj građi lanca, veličini i raspodjeli molekulskih masa, amorfnosti/kristalnosti te morfologiji. Daje nam uvid u molekulsku i nadmolekulsku strukturu polimera. Priprema uzorka kod karakterizacije materijala ovisi o vrsti polimernog materijala i tehnici koja se primjenjuje za karakterizaciju. Tehnike izrade uzoraka kod neumreženih polimera dijele se ovisno o tome da li su iz taljevine, iz otopine ili iz krutine. Tehnike izrade uzoraka iz taljevine su: ekstrudiranje, miksanje, injektiranje i prešanje. Stvaranje filma je tehnika iz otopine, a iz krutine stvaraju se pastile. Kod karakterizacije uzorka čistog polimera kod neumreženih polimera određuje se kemijski sastav, struktura i morfologija. Tehnike koje koristimo kod otopine polimera su: FTIR, NMR, GPC, a kod krutog uzorka to su: DSC, DTA, DMA, FTIR, MFR, X-ray, SEM te mehanička. Kod karakterizacije uzorka gotovog proizvoda određuje se kemijski sastav, neophodno je izdvojiti polimer iz proizvoda budući da punila i aditivi ometaju identifikaciju kemijskog sastava. Tehnike za karakterizaciju uzorka otopine su: FTIR, NMR i GPC, a kod krutog uzorka: DSC, DMA, DTA, FTIR, MFR, X-ray, SEM te mehanička. Priprema krutih uzoraka ide prema zahtjevu metode, definirano normama: epruvete (mehanika, DMA), filmovi (FTIR, mehanika, barijerna svojstva), pastile (FTIR), te komadići uzorka (TGA, DSC, X-ray).

Karakterizacija i identifikacija materijala na molekularnom nivou zasniva se na određivanju karakterističnih elemenata ili skupina u materijalu te njihova položaja u prostoru. Organske tvari su ugljikovodici, a sadržaj ostalih elemenata ili skupina karakterizira taj materijal kao

drugačiji. Ovo je ujedno i najjednostavnija karakterizacija budući da su različitosti lako prepoznatljive. Na tom principu su se razvilemetode za identifikaciju kako polimera, tako i ostalih vrsta materijala.[9]

### 2.4.1. Bubrenje elastomera

Umreženi polimeri se ne mogu otopiti u termodinamički dobrom otapalu već samo bubre, dok neumreženi polimer je u potpunosti topiv u termodinamički dobrom otapalu. Umreženi polimer upija otapalo i bubri u njemu, koliko će polimer upiti otapala ovisi o stupnju umreženja polimera, te ovisno o interakcijama otapalo- polimer. Vrijedi općenito pravilo kao i kod niskomolekularnih tvari da se slično otapa u sličnom, što znači da će polarni polimer snažnije bubriti u polarnom otapalu i obratno nepolarni polimer snažnije će bubriti u nepolarnom otapalu. Ako se neumreženi polimer otapa u određenom otapalu to otapalo je termodinamički dobro otapalo za dotični polimer dok će umreženi polimer u njemu maksimalno bubriti, tj. do postignuća ravnoteže i tada se to bubrenje naziva ravnotežno bubrenje. Bubrenje je važno svojstvo elastomera jer se oni vrlo često koriste kao brtvila gdje je dimenzijska stabilnost izrazito bitno. Ovisno o upotrebi može biti poželjno da uzorak bubri što manje ili što više. [10]

Teorija polimernih otopina opisuje promjenu Helmholtzove slobodne energije miješanja koja nastaje tijekom otapanja odnosno bubrenja kod umreženih polimera, a dana je jednadžbom:

$$\Delta A_m = RT(N_1 \ln v_1 + \chi N_1 v_2) \qquad (2)$$

gdje je $\chi$ Flory Hugginsov interakcijski parametar za točno određen par otapalo- polimer. Flory Hugginsov parametar interakcija $\chi$ je veličina koja opisuje intenzitet interakcija između otapala I polimera. Kada je $\chi > \chi_{kritično}$ tada je dotično otapalo termodinamički slabo otapalo za dotični polimer, nema međusobnih interakcija i dolazi do razdvajanja otapala i polimera u dvije zasebne faze. Za visoko molekulne polimere kritična vrijednost $\chi_{krit}$ je ½. Vrijednosti veće od kritične opisuju slabo odnosno neotapalo, a vrijednosti manje od kritične opisuju dobro otapalo, polimer je u njemu topljiv.

Parametar topljivosti je jedna veličina koja opisuje moguće interakcije polimer- otapalo, a definirana je pomoću gustoće kohezijske energije (CED), koju je uveo Hildebrand. Njezin odnos sa parametrom topljivosti izražen je u slijedećoj relaciji

$$\delta = \sqrt{CED} \tag{3}$$

Gustoća kohezijske energije je energija koja je potrebna za isparavanje 1 $cm^3$ otapala. Što znači da je to energija koja je potrebna da se pokidaju veze I interakcije u otapalu, odnosno polimeru. Iz toga razloga parametar topljivosti je mjera intenziteta interakcija istovrsnih molekula, mjera intenziteta interakcije molekula u samom otapalu ili u samom polimeru. Kada je parametar topljivosti polimera, $\delta_p$ približno jednak parametru topljivosti otapala, $\delta_0$ ( $\delta_p \approx \delta_0$) postoje snažne interakcije otapalo- polimer, odnosno polimer će se otapati u dotičnom otapalu odnosno umreženi polimer će snažno bubriti do ravnotežnog bubrenja. Vrijednost parametara topljivosti $\delta$ se kreću od 12,48 za $H_2$ do 47,9 $(J/m^2)^{1/2}$ za vodu. Niske vrijednosti karakteriziraju uglavnom nepolarne, a visoke vrijednosti polarne tvari. [4] Tijekom bubrenja umreženog polimera dolazi do pojave dva važna i suprotna, ali aditivna efekta. Dolazi do porasta entalpije uslijed miješanja otapala i polimera i do opadanja entropije uslijed elastične deformacije mreže nastale bubrenjem. Ravnotežno bubrenje je postignuto kada su ta dva fenomena u termodinamičkoj ravnoteži, tada je ukupna promjena Helmholtzove slobodne energije sustava $\Delta A$ jednaka:

$$\Delta A = \Delta A_m + \Delta A_{el} \tag{4}$$

Oznake *m* i *el* odnose se na slobodnu energiju miješanja odnosno elastičnosti. Izraz za Hemholtzovu elastičnu slobodnu energiju $\Delta A_{el}$ dan je prema statističkoj teoriji gumaste elastičnosti izrazom:

$$\Delta A_{el} = \frac{1}{2} G v_2^{1/3} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \tag{5}$$

Kombinacijom jednadžbi (2) i (7) dobije se Flory Rehnerova jednadžba za stanje ravnotežnog bubrenja:

$$-[\ \ln(1-v_2)+v_2+\chi v_2^2\ ] = V_1 \rho_2 RT\nu\ (v_2^{1/3} - v_2/2) \tag{6}$$

gdje je $\nu$ gustoća umreženja u polimer, $v_2$ volumni udio umreženog polimera u nabubrenom gelu, $V_1$ molarni volumen otapala, $\chi$ interakcijski parametar za sistem polimer- otapalo. Budući da virjedi da je $G = kNT = \rho RT/M_c$ $\nu = \rho/M_c$ to se Flory Rehnerova jednadžba, koja vrijedi za deformiranu mrežu, koristi za određivanje molekulnih masa mreže $M_c$. [11-13] Kombinacijom mjerenja ravnotežnog bubrenja i mjerenja naprezanja ovisno o istezanju moguće je odrediti molekulne mase mreže $M_c$. Prema fenomenološkoj teoriji kod jednoosnog

naprezanja- sila f koja istegne uzorak poprečnog presjeka $A_0$ na omjer istezanja λ, dana je jednadžbom

$$\frac{f}{A_0(\lambda - \lambda^{-2})} = 2C_1 + 2C_2\lambda^{-1} \quad (7)$$

Ovaj izraz vrijedi kada λ→ 1.

Kombinacijom jednadžbe za ravnotežno bubrenje i određivanjem Mooney Rivlinove konstante $2C_1$ proizlazi slijedeća jednadžba:

$$-[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2] = V_1(2C_1/RT)(v_2^{1/3} - v_2/2) \quad (8)$$

budući vrijedi da je

$$\nu = 2C_1RT \quad (9)$$

to se jednostavno odrede molekulne mase mreže $M_c$.[4]

Stupanj bubrenja (α) ovisit će o: stupnju umreženja polimera te o interakcijama otapalo-polimer

$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad (10)$$

Što su interakcije veće, veći je stupanj bubrenja. Volumni udio umreženog polimera u nabubrenom gelu ($v_2$) određuje se mjerenjem stupnja bubrenja i odredi se prema izrazu:

$$v_2 = \frac{m_1/\rho_2}{m_2/\rho_2 + m_1/\rho_1} \quad (11)$$

gdje je $m_1$ masa uzorka prije bubrenja

$m_2$- nakon bubrenja

$\rho_1$- gustoća otapala

$\rho_2$- gustoća polimera

### 2.4.2. Morfologija polimernih mješavina

Miješanjem dvaju ili više polimera nastaju polimerne mješavine poboljšanih kemijskih i fizikalnih svojstava. Općenito su svojstva polimernih mješavina kontrolirana svojstvima komponenata, tj. morfologijom mješavina i međudjelovanjima komponenta u mješavinama. Struktura mješavina određena je mješljivošću njezinih komponenata. Potpuna nemješljivost rezultira heterogenom strukturom i lošim svojstvima, dok mješljivi parovi polimera tvore homogene mješavine. Čak i djelomična mješljivost može dovesti do poboljšanja svojstava.Kod preradbe polimera svojstva polimernih mješavina kontrolirana su primarno mikrostrukturom sustava. Kako bi se ocijenio utjecaj različitih preradbenih parametara važno je odrediti mikrostrukturu. Najčešće je glavni razlog za razvoj novih polimernih mješavina poboljšanje mehaničkih svojstava materijala. Ostali osnovni razlozi za miješanje, kompaundiranje i ojačavanje dvaju ili više polimera uključuju:

1. poboljšanje svojstava dodatkom jeftinijeg polimera
2. razvoj materijala željenih svojstava
3. poboljšanje fizikalnih i mehaničkih svojstava mješavina čineći ih boljim u odnosu na pojedine polimere u mješavini
4. dobivanje visoko kvalitetnih mješavina iz polimera sa sinergističkim međudjelovanjem
5. prilagodba svojstva mješavine traženjima kupca
6. industrijsko recikliranje

Kriteriji za pripravu polimernih mješavina :

- Definirati željena fizikalna/kemijska svojstva
- Selektirati komponente za dobivanje mješavina odgovarajućih željenih svojstava
- Odrediti prednosti / nedostatke
- Odrediti mješljivost i/ili metode kompatibilizacije
- Ispitati ekonomičnost (cijena,kompatibilizacija,kompaundiranje) i utjecaj na trajnost oblikovanje i održavanje
- Definirati idealnu morfologiju
- Selektirati reološka svojstva (molekulnu masu, parametre umiješavanja) udio komponenata, količinu kompatibilizatora, tip deformacije i njenu intenzivnost
- Odrediti metodu stabilizacije morfologije (kontrolirana brzina hladenja, kristalizacija, kemijske reakcije,zračenje)

• Selektirati optimalne metode

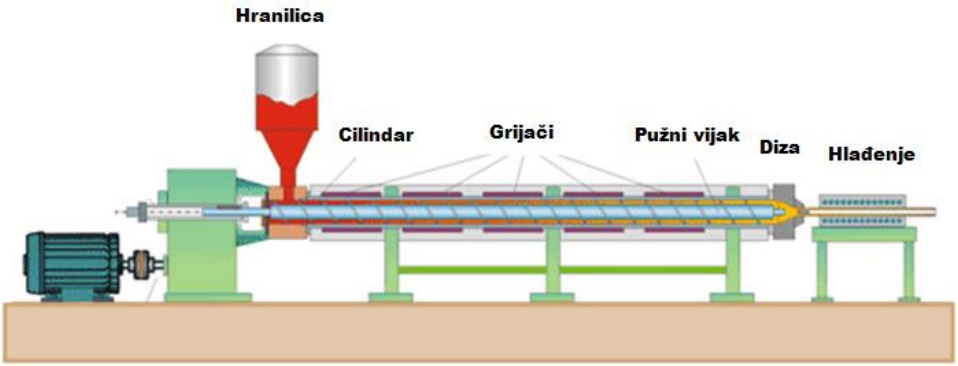
Kod postupka miješanja dolazi do prijenosa polimernih lanaca nastalih na medupovršini polimer-polimer u cilju dobivanja homogene mješavine. Postignuta razina homogenosti ovisi o prirodi komponenata koje se miješaju kao i o načinu miješanja. Priprava polimernih mješavina može se postići : mehaničkim miješanjem, otapanjem u pogodnom otapalu (dobivanje filma,sušenje), polimerizacijom i reaktivnim miješanjem. S ekonomskog gledišta najprimjenjivije je mehaničko miješanje. Važno je da je veličina dispergirane faze optimalna u odnosu na konačnu primjenu mješavine. Pri preradbi polimernih mješavina dolazi do promjene u nadmolekulnoj strukturi mješavina. Te promjene mogu se podijeliti u tri glavne skupine:

1. strukturne promjene koje nastaju uslijed orijentacije, na koje se dalje može utjecati toplinskom obradom taline
2. strukturne promjene zbog nastajanja fibrilnih i/ili lamelnih oblika
3. preraspodjela komponenata mješavina zbog smičnog toka.

Ovakav tip strukturne promjene dovodi do poteškoća pri oblikovanju mješavina prešanjem. Ove promjene često djeluju paralelno i mogu dovesti do smanjenja raspodjele molekulnih masa mješavine i stvaranju razgranate strukture. Mehaničko miješanje obično daje loše dispergirane mješavine. Svojstva mješavina su jako ovisna o brzini i temperaturi miješanja. Homogena mješavina može se postići tek nakon faze taljenja u procesu. Jedan od načina priprave polimernih mješavina je ekstruzija, koja obuhvaća preradbu matrijala u taljevini procesiranjem u ekstruderu. Pokazalo se da se poliolefini dobro prerađuju postupkom ekstruzije zbog njihove dobre preradljivosti, niske cijene koštanja kao i velike komercijalne primjene. Pri ekstrudiranju polimera treba uzeti u obzir vrstu polimera, veličinu granula, omjer kompresije, ponašanje pri taljenu, mogućnost razgradnje itd. Osim jednopužnog ekstrudera upotrebljava se dvopužni ekstruder. Dva paralelna pužna vijka rotiraju u cilindru u istom ili suprotnom smjeru. Mehanizam transporta je kompliciraniji nego kod jednopužnog ekstrudera. Dvopužni ekstruderi se koriste i za preradbu praha koji se teže transportira. Miješanje i kapacitet homogenizacije je puno bolji nego kod jednopužnih ekstrudera. Nakon izlaska iz dize, ekstrudat pokazuje trenutni porast gustoće kao posljedice elastičnog istezanja, izazvane elogancijskim tokom u dizi. Uslijed elastičnog ponašanja taljevine može doći i do nastajanja napuknuća jer pri velikoj brzini ekstrudera elastična deformacija taljevine može postati toliko velika da nastaju neobično oblikovani izradci ili hrapave površine. Postupkom

ekstruzije mogu se dobiti različiti proizvodi kao npr. cijevi, filmovi, folija za izolaciju kablova, trake, itd.

Umješavanje u ekstruderu (slika 5) je kontinuirani proces, kod kojeg se materijal zagrijava, tali, te se pomoću pužnog vijka umiješava i transportira do dize kroz koju se istiskuje ekstrudat.




***Slika 5.*** Shematski prikaz ekstrudera

Pužni vijak najvažniji je dio ekstrudera, a smješten je unutar cilindra, opskrbljen grijačima i kanalima za hlađenje, što omogućava uspostavu željene temperature preradbe. Na jednom kraju ekstrudera smještena je hranilica, koja služi za doziranje materijala, a na drugom kraju se nalazi diza kroz koju se istiskuje rastaljena masa, te se potom materijal hladi.

Miješanje u otopini je često korišteni način priprave polimernih mješavina u laboratoriju. Komponente se otope u odgovarajućem otapalu i intenzivno miješaju. Mješavina se odjeljuje taloženjem ili isparavanjem otapala. Struktura nastalih mješavina ovisi o sastavu mješavine, interakciji komponenata u mješavini, vrsti otapala i načinu odjeljivanja. Prednosti procesa su brzo umješavanje bez velike potrošnje energije i mogućnost izbjegavanja nastajanja neželjenih kemijskih reakcija. Loše strane su ograničenost postupka na odgovarajuće otapalo i zbrinjavanje velikih količina organskih (uglavnom otrovnih) otapala.

Reaktivno miješanje je način preradbe koji omogućava dobivanje novih materijala od nekompatibilnih polimera. Postupak uključuje dodatak treće reaktivne komponente i to obično multifunkcionalnog kopolimera ili trans-reaktivnog katalizatora. Poboljšana kompatibilnost reaktivnih mješavina obično se pripisuje emulzirajućem utjecaju međulančanih blok ili cijepljenih kopolimera koji nastaju tijekom miješanja taljenjem. Ovim postupkom može se postići homogenije miješanje.

Miješanjem dva amorfna polimera može se dobiti ili homogena polimerna mješavina na molekulnoj razini ili heterogena, fazno odijeljena polimerna mješavina. Kada govorimo o

mješljivosti dvaju ili više polimera, moramo znati da na mješljivost utječu dva glavna čimbenika. To su slobodna Gibbsova energija miješanja $\Delta G_{mij}$ i stupanj međumolekulnih interakcija. Slobodna Gibbsova energija miješanja $\Delta G_{mij}$ određena je jednadžbom (opći zakon termodinamike):

$$\Delta G_{mij} = \Delta H_{mij} - T\Delta S_{mij} \qquad (12)$$

i $$\mu_i' = \mu_i'' \qquad i = 1,2,..... \qquad (13)$$

gdje je $\Delta G_{mij}$- Gibbs-ova energija miješanja

$\Delta H_{mij}$- entalpija miješanja

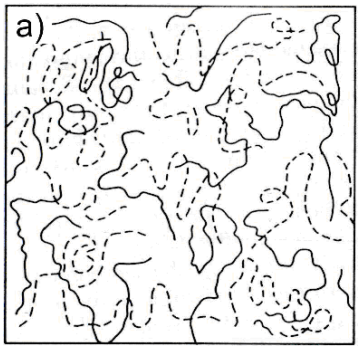
$\Delta S_{mij}$- entropija miješanja

T- apsolutna temperatura

U sustavu koji se sastoji od i komponenata, $\mu_i'$ i $\mu_i''$ su kemijski potencijali komponente i u fazi $\mu'$ i $\mu''$.

Postoji nekoliko tipova polimernih mješavina, a to su: mješljive mješavine, nemješljivi i djelomično mješljivi polimerni sustavi te djelomično kristalni sustavi.

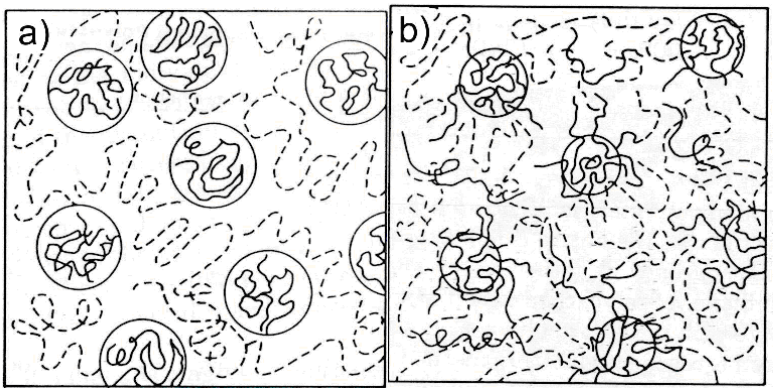
Da bi mješavine bile mješljive moraju postojati interakcije izmedu polimera u mješavini za svladavanje međumolekulne kohezijske sile pojedinog polimera. Privlačenje polimer-polimer nastaje uslijed specifičnih interakcija između funkcionalnih skupina polimera A s različitim funkcionalnim skupinama polimera B. Međutim, ovi uvjeti rijetko su zadovoljeni tako da mali broj polimera pokazuje potpunu mješljivost (slika 6).




***Slika 6.*** Mješljiva mješavina polimera A (puna linija) i polimera B (iscrtkana linija)

Za nemješljive polimerne sustave karakteristično je da se pri miješanju razdvajaju u dvije faze. Kod nemješljivih polimera polimer A stvara odijeljene faze u odnosu na polimer B, slika 7a). Polimer koji je prisutan u manjoj koncentraciji obično stvara diskontinuiranu fazu, dok polimer prisutan u većoj koncentraciji stvara kontinuiranu fazu. Mehanička svojstva

nemješljivih polimernih sustava ovisit će o udjelu komponente koja se nalazi u većem udjelu. Općenito, ovi sustavi pokazuju lošija mehanička svojstva u odnosu na pojedine komponenate sustava. U slučaju kad molekule polimera A "ulaze" u fazu polimera B nastaju djelomično mješljive mješavine, slika 7b).




***Slika 7.*** a) nemješljive i b) djelomično mješljive mješavine polimera A (puna linija) i polimera B (iscrtkana linija)

Djelomično mješljive mješavine mogu stvarati potpuno mješljive mješavine kad je jedan od polimera prisutan u malim količinama. Miješanje molekula nastaje na medupovršini djelomično mješljive dvofazne mješavine.[14] Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) jedna je od najviše korištenih metoda u karakterizaciji površine materijala. SEM uređaji rade na uvećanjima od 10 do preko 500 000, a osim topografija u mogućnosti su pružiti preciznu informaciju o kemijskom sastavu materijala u blizini njegove površine. Skeniranje površine se ostvaruje prelaženjem uskog snopa (primarnih) elektrona preko površine uzorka. U svakoj točki uzorka u interakciji elektrona primarnog snopa i molekula (atoma) uzorka dolazi do stvaranja "signala" koji se detektira. Signal se prikazuje na ekranu – svaka točka interakcije odgovara posebnoj slici na ekranu. Oštrina slike ovisi o jačini signala sa uzorka (energija sekundarnih elektrona).[15]

# 3. EKSPERIMENTALNI DIO

## 3.1. MATERIJALI

- etilen-propilen-dienski kaučuk (EPDM), Dutral TER 4437, udio ENB 4,5 %, udio ulja 40 %
- etilen-propilen-dienski kaučuk (EPDM), Dutral TER 4038EP, udio propilena 27 %, udio ENB 4,4 %
- umrežavala: sumpor (S)

  N-cikloheksil-2-benzenotiazol sulfonamid, $C_{13}H_{16}N_2S_2$ (CBS),

  2-Merkaptobenzotiazol, $C_7H_5NS_2$ (MBT)

  2,2-dibenzotiazil disulfid, $C_{14}H_8N_2S_4$ (MBTS)

  Tetrametil tiuram disulfid, $C_6H_{12}N_2S_4$ (TMTD)

  Kaprolaktam disulfid, $C_{12}H_{20}N_2O_2S_2$ (CLD)

## 3.2. PRIPRAVA UZORKA

Svi ispitivani uzorci su pripremljeni miješanjem smjesa navedenih u tablicama 1-3 u dvovaljku gdje su homogenizirani nakon čega su stavljeni u prešu gdje su se vulkanizirali. Uzorci su se vulkanizirali pod atmosferskim tlakom, 10 minuta na 180 °C te su dobivene ploče dimenzija (24x24x0,25) cm. Pripremljene su 3 serije uzoraka, pri čemu su prva i druga serija sadržavale iste količine EPDM reciklata, ali su se razlikovale u udjelu umrežavala.

***Tablica 2***. Sastav smjesa 1. serija uzoraka

| | **1EP-R0** | **1EP-R50** | **1EP-R100** | **1EP-R150** |
|---|---|---|---|---|
| | phr | | | |
| **EPDM** | 100 | 100 | 100 | 100 |
| **RR** (EPDM) | 0 | 50 | 100 | 150 |
| **Punilo – čađa** | 117 | 117 | 117 | 117 |
| **Punilo – parafinsko ulje** | 114 | 114 | 114 | 114 |
| **Cink oksid** | 7 | 7 | 7 | 7 |
| **Umrežavalo** | 18 | 18 | 18 | 18 |

***Tablica 3***. Sastav smjesa 2. serija uzoraka

| | **2EP-R0** | **2EP-R50** | **2EP-R100** | **2EP-R150** |
|---|---|---|---|---|
| | phr | | | |
| **EPDM** | 100 | 100 | 100 | 100 |
| **RR** (EPDM) | 0 | 50 | 100 | 150 |
| **Punilo – čađa** | 117 | 117 | 117 | 117 |
| **Punilo – parafinsko ulje** | 114 | 114 | 114 | 114 |
| **Cink oksid** | 7 | 7 | 7 | 7 |
| **Umrežavalo** | 22 | 22 | 22 | 22 |

Treća serija je sadržavala mješani gumeni reciklat, za razliku od prve i druge koje su sadržavale samo EPDM reciklat.

***Tablica 4***. Sastav smjesa 3. serija uzoraka

| | **3EP-R0** | **3EP-R25** | **2EP-R50** | **2EP-R100** |
|---|---|---|---|---|
| | phr | | | |
| **EPDM** | 100 | 100 | 100 | 100 |
| **RR** (EPDM) | 0 | 25 | 50 | 100 |
| **Punilo – čađa** | 117 | 117 | 117 | 117 |
| **Punilo – parafinsko ulje** | 114 | 114 | 114 | 114 |
| **Cink oksid** | 7 | 7 | 7 | 7 |
| **Umrežavalo** | 22 | 22 | 22 | 22 |

## 3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

### 3.3.1. Stupanj bubrenja

Izvagana su po 3 ispitka gume svakog ispitivanog uzorka mase cca 1-1,5 g te su stavljeni bubriti u nafti. Uzorci su bubrili 0,5 h nakon čega su izvađeni, obrisani filter papirom i ponovo izvagani. Nakon vaganja uzorci su se vraćali natrag u naftu. Isto je ponovljeno nakon 1, 1,5, 2, 4, 8, 24, 48, 72, 96 i 168 h. Iz dobivenih mjerenja izračunao se srednji stupanj bubrenja gume ($\alpha$) prema jednadžbi 10, a, za svaki pojedini uzorak, nakon navedenog vremena bubrenja te je prikazana ovisnost stupnja bubrenja o vremenu bubrenja (t). Vrijednosti stupnja bubrenja izražene su u postocima.

### 3.3.2. SEM analiza

Ispitivanje morfologije istraživanih uzoraka provedeno je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) Tescan VEGA 3 SEM na 10 kV (Slika 8). Uzorci za snimanje su pripremljeni tako da se na lomnu površinu nanosio sloj zlata naparivanjem u plazmi. Lomne površine uzoraka su snimane s ciljem utvrđivanja dispergiranosti, tj. raspodijeljenosti gumenog reciklata u EPDM-u.



***Slika 8.*** Pretražni elektronski mikroskop

# 4. REZULTATI I RASPRAVA

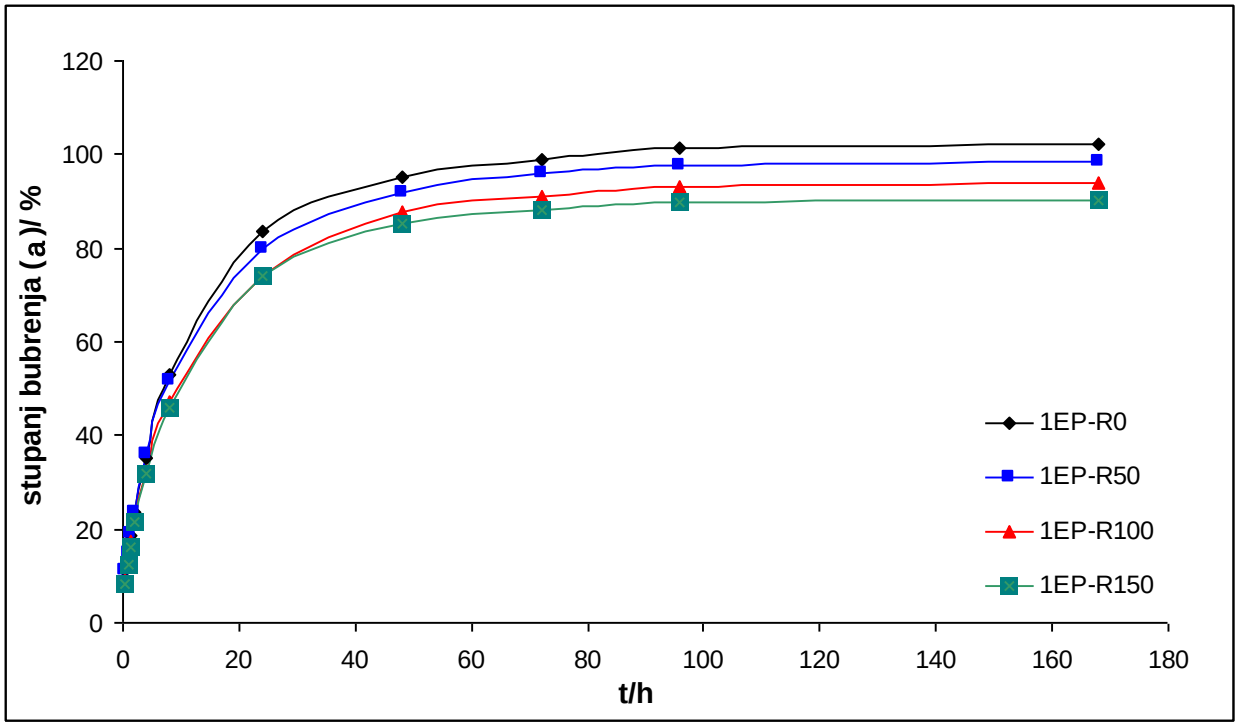
## 4.1. STUPANJ BUBRENJE U NAFTI

Rezultati bubrenja u nafti tijekom 168 sati sve 3 serije uzoraka prikazani su u tablicama 5-7 i grafički na slikama 9-11. U tablici 5 i na slici 9 dani su rezultati bubrenja prve serije uzoraka koja je sadržavala manji udio umrežavala (18 phr) i homogeni EPDM reciklat u udjelima 50, 100 i 150 phr. Kod svih uzoraka vidljivo je da je bubrenje najbrže u početku te se s vremenom sve više usporava. Tako primjerice bubrenje uzorka 1EP-R0 koji ne sadrži reciklat u prva 24 h iznosi 83,7 %, nakon 48 h je 95,1 % a do 168 h nabubri još daljnjih 7,2 % do krajnjih 102,3 %. Vidljivo je također da je razlika u stupnju bubrenja između 96 h (4 dana) i 168 h (7 dana) svega 1,0 % iz čega se može zaključiti da je nakon 7 dana bubrenje zanemarivo te da je postignut ravnotežni stupanj bubrenja nakon čega nema više značajnih promjena u masi a time i dimenzijama uzoraka.

***Tablica 5***. Stupanj bubrenja 1.serije uzoraka

| **t/h** | **1EP-R0** | **1EP-R50** | **1EP-R100** | **1EP-R150** |
|---|---|---|---|---|
| | **α (%)** | | | |
| **0,5** | 9,6 | 11,1 | 9,2 | 8,3 |
| **1** | 14,6 | 15,0 | 13,5 | 12,5 |
| **1,5** | 18,8 | 19,0 | 17,3 | 16,1 |
| **2** | 23,4 | 23,6 | 22,1 | 21,5 |
| **4** | 35,0 | 36,2 | 32,1 | 31,8 |
| **8** | 53,0 | 51,6 | 47,0 | 46,1 |
| **24** | 83,7 | 79,8 | 74,1 | 74,1 |
| **48** | 95,1 | 92,0 | 87,8 | 85,2 |
| **72** | 99,0 | 96,2 | 91,1 | 88,0 |
| **96** | 101,3 | 97,5 | 93,3 | 89,9 |
| **168** | 102,3 | 98,3 | 93,8 | 90,4 |

Vidljivo je također da porastom udjela reciklata se pravilno smanjuje stupanj bubrenja pa je tako konačno bubrenje nakon 168 h kod uzorka bez reciklata 102,3 %, dok porastom udjela reciklata on iznosi 98,3 %, 93,8 % i 90,4 %.

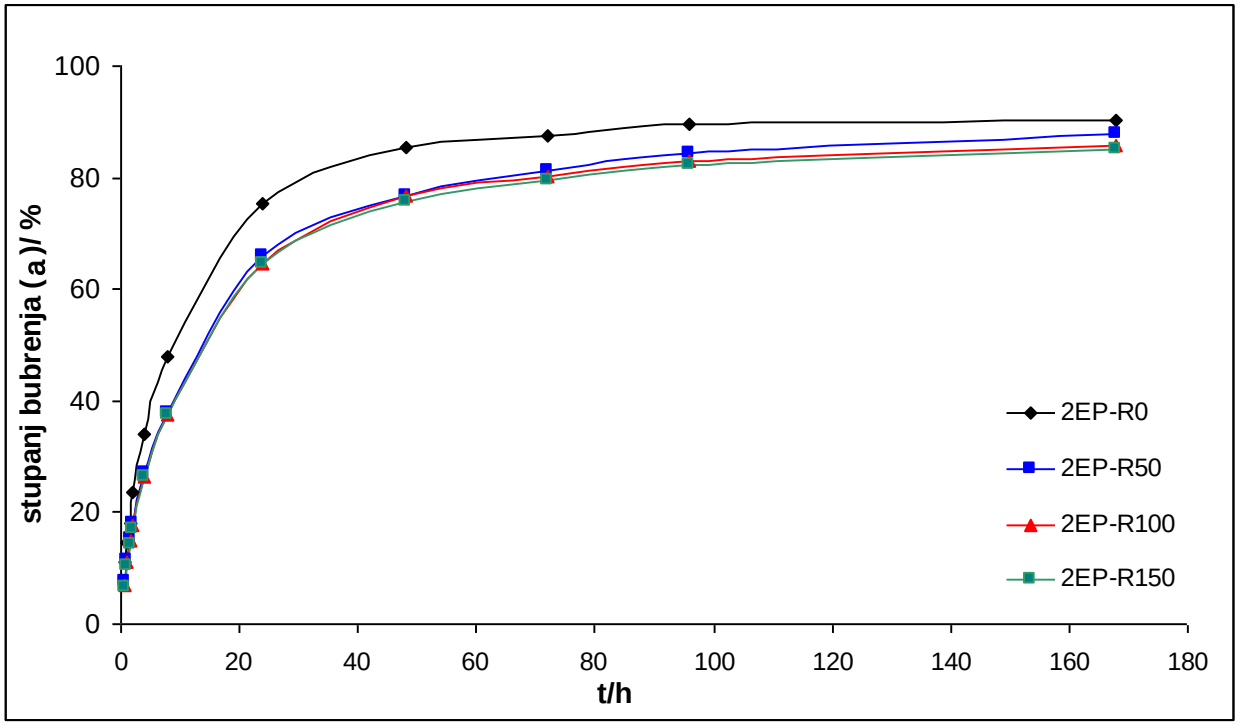



***Slika 9***. Ovisnost stupnja bubrenja o vremenu za prvu seriju uzoraka

Slično ponašanje je vidljivo i u drugoj seriji uzoraka (tablica 6, slika 10) koja sadrži nešto veći udio umrežavala (22 %). Uzorak čistog EPDM-a bez reciklata ima manji konačni stupanj bubrenja koji iznosi 90,2 % dok je kod uzorka 1EP-R0 on iznosio 102,3 %. Smanjeni stupanj bubrenja vidljiv je i kod uzoraka koji sadrže EPDM reciklat. Pretpostavlja se da uslijed veće gustoće umreženja manje molekula ugljikovodika može ući u umreženu strukturu gume. Kod uzoraka koji sadrže reciklat vidljivo je, kao i kod prve serije, da dolazi do smanjenja bubrenja, ali udio reciklata nema tako značajnu ulogu pa je tako razlika u bubrenju uzoraka koji sadrže 50 i 150 phr reciklata samo 2,7 % (87,8 % kod uzorka 2EP-R0 i 85,1 % kod 2EP-R150). Nadalje se može vidjeti da je kod uzorka bez reciklata nakon 168 h postignuto ravnotežno bubrenje jer je promjena između 96 i 168 h svega 0,7 % dok je kod ostalih uzoraka druge serije razlika u tom vremenskom periodu oko 3 % iz čega se može zaključiti da ravnotežni stupanj bubrenja još nije dosegnut do kraja.

***Tablica 6.*** Stupanj bubrenja 2. serije uzoraka

| t/h | 2EP-R0 | 2EP-R50 | 2EP-R100 | 2EP-R150 |
|---|---|---|---|---|
| | α (%) | | | |
| **0,5** | 11,1 | 7,5 | 7,1 | 6,5 |
| **1** | 14,7 | 11,3 | 11,2 | 10,5 |
| **1,5** | 17,9 | 15,3 | 14,9 | 14,1 |
| **2** | 23,6 | 18,0 | 17,6 | 17,1 |
| **4** | 34,1 | 27,1 | 26,4 | 26,4 |
| **8** | 47,8 | 37,8 | 37,5 | 37,5 |
| **24** | 75,5 | 66,0 | 64,7 | 64,7 |
| **48** | 85,4 | 76,7 | 76,6 | 75,6 |
| **72** | 87,6 | 81,3 | 80,2 | 79,4 |
| **96** | 89,5 | 84,4 | 82,9 | 82,3 |
| **168** | 90,2 | 87,8 | 85,8 | 85,1 |



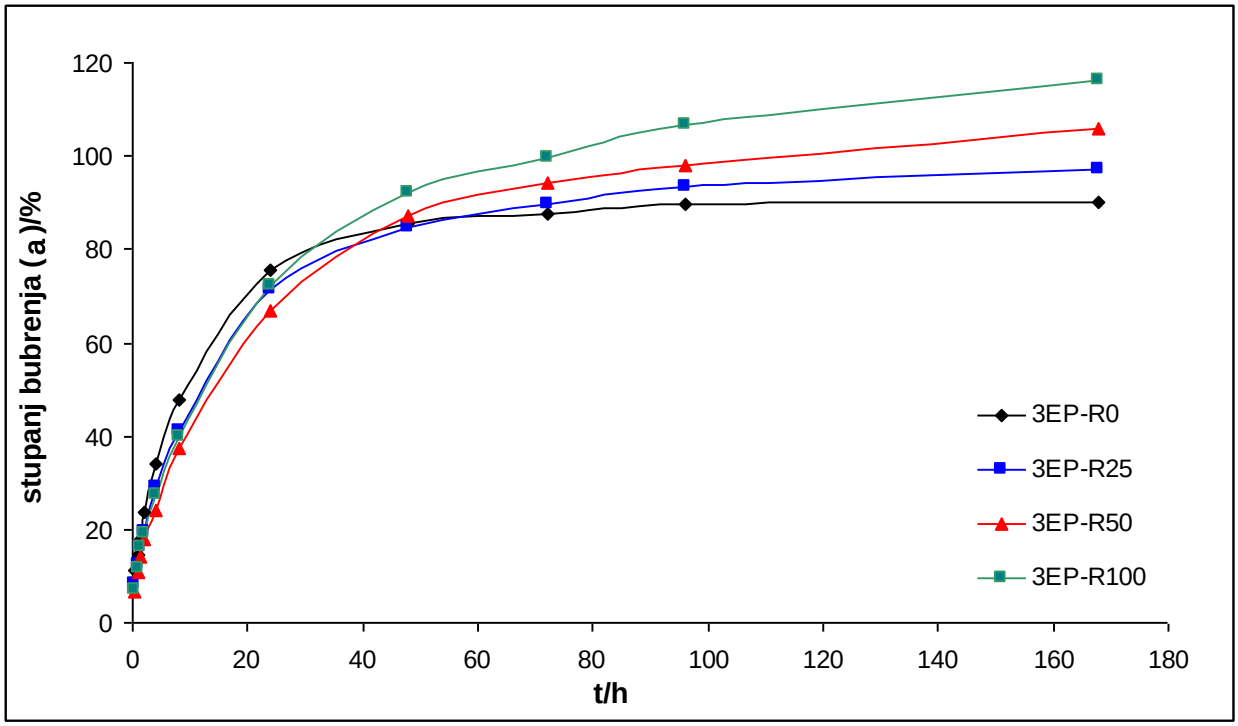

***Slika 10***. Ovisnost stupnja bubrenja o vremenu za drugu seriju uzoraka

Rezultati 3. Serije uzoraka su prikazani u tablici 7 i slici 11. Treća serija uzoraka je sadržava isti udio umrežavala kao i druga (22 %), ali se reciklat sastojao od različitih vrsta gume dom su prve dvije serije imale samo mljeveni EPDM reciklat. Iz toga razloga se uzorci ove serije ponašaju drugačije nego oni iz prve dvije. U prva 24 h uzorci s reciklatom bubre sporije nego uzorak bez reciklata koji nakon 24 h ima stupanj bubrenja od 75,5 % dok uzorci s reciklatom bubre između 66,8 i 71,5 %. Međutim nakon toga uzorci s reciklatom bubre značajno više nego uzorak čistog EPDM-a koji nakon 168 h postiže ravnotežni stupanj bubrenja od 90,2 % dok uzorci s reciklatom bubre i do 25 % više. Vidljivo je da u ovom slučaju što je veći udio reciklata, veći je i stupanj bubrenja. Tako uzorak s 25 phr reciklata ima stupanj bubrenja 97,3 % dok uzorak sa 100 phr ima 116,3 %. Takvo ponašanje obrnuto je od uzoraka s homogenim EPDM reciklatom kod kojih se s povećanjem udjela reciklata smanjuje bubrenje.

***Tablica 7.*** Stupanj bubrenja 3. serije uzoraka

| **t/h** | **3EP-R0** | **3EP-R25** | **3EP-R50** | **3EP-R100** |
|---|---|---|---|---|
| | **α (%)** | | | |
| **0,5** | 11,1 | 8,1 | 6,6 | 7,1 |
| **1** | 14,7 | 12,4 | 11,0 | 11,6 |
| **1,5** | 17,9 | 16,3 | 14,3 | 16,3 |
| **2** | 23,6 | 19,5 | 17,8 | 19,1 |
| **4** | 34,1 | 29,1 | 24,2 | 27,6 |
| **8** | 47,8 | 41,3 | 37,2 | 39,8 |
| **24** | 75,5 | 71,5 | 66,8 | 72,3 |
| **48** | 85,4 | 84,6 | 87,2 | 92,3 |
| **72** | 87,6 | 89,7 | 94,2 | 99,8 |
| **96** | 89,5 | 93,5 | 98,2 | 106,6 |
| **168** | 90,2 | 97,3 | 105,7 | 116,3 |

Također dobro je vidljivo na slici 11 da uzorci koji sadrže reciklat ne postižu ravnotežni stupanj bubrenja tijekom istraživanog perioda od 168 h. Što je veći udio reciklata promjene stupnja bubrenja između 96. i 168. sata su sve veće. Tako je ta promjena kod uzorka s 25 phr reciklata 3,8 %, s 50 phr 7,5 % dok je kod uzorka sa 100 phr razlika 9,7 %.

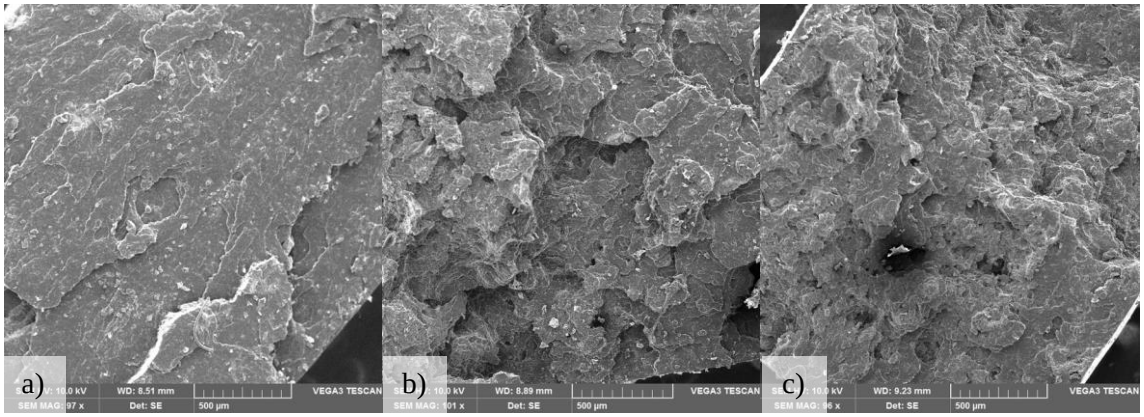



***Slika 11***. Ovisnost stupnja bubrenja o vremenu za treću seriju uzoraka

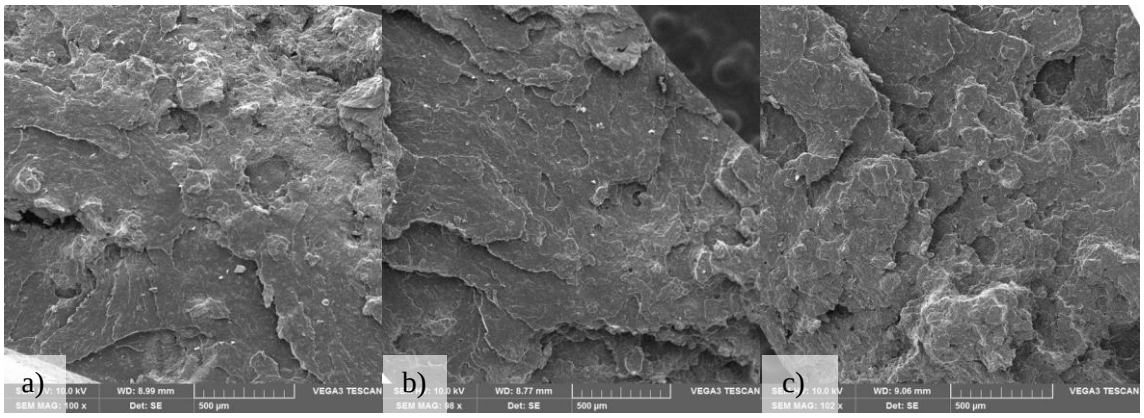
Iz rezultata bubrenja se može zaključiti da homogeni EPDM reciklat pozitivno utječe na dimenzijsku stabilnost gume u dodiru s naftom jer se bubrenje smanjuje u usporedbi s čistim EPDM-om. Također daljnjem smanjenju bubrenja pozitivno doprinosi i veća gustoća umreženja koja je posljedica većeg udjela umrežavala u smjesi. S druge strane miješani, heterogeni reciklat pokazuje negativni utjecaj na dimenzijsku stabilnost jer se stupanj bubrenja značajno povećava povećanjem udjela reciklata.

## 4.2. SEM ANALIZA

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) jedna je od najpogodnijih metoda kojom se karakterizira i analizira morfologija nekog materijala. Iz toga razloga snimljene su lomne površine ispitivanih uzoraka EPDM reciklata kod povećanja 100x a mikrografi za svaku seriju uzoraka dani su na slikama 12 - 14. Na mikrografima prve i druge serije uzoraka (slike 12,13) vidljive su sitne čestice recikliranog EPDM-a veličine cca 20-100 μm koje su razmjerno jednoliko dispergirane unutar umrežene strukture. Morfologije obadvije serije izgledaju vrlo slično što je bilo i za očekivati budući je jedina razlika u nešto većem udjelu umrežavala druge serije što znači da je ona jače umrežena.

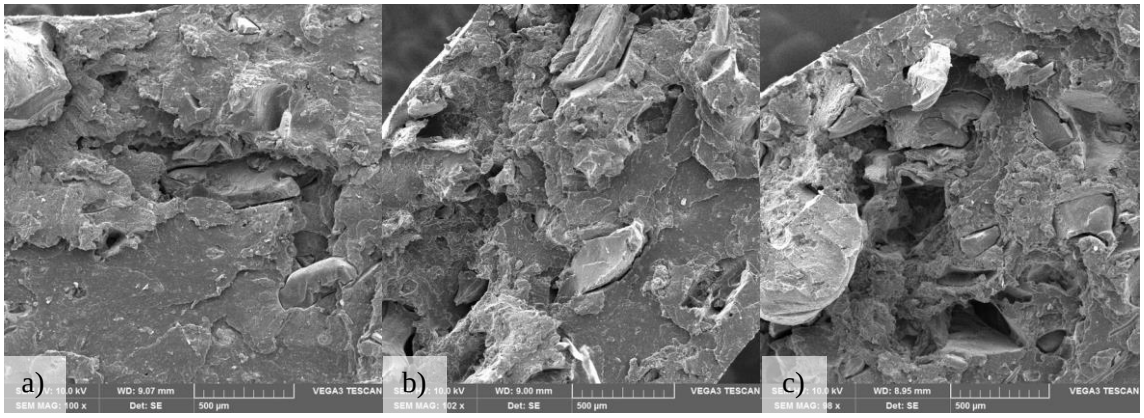



Slika 12. SEM mikrografi prve serije uzoraka: a) 1EP-R50, b) 1EP-R100, c) 1EP-R150




Slika 13. SEM mikrografi druge serije uzoraka: a) 2EP-R50, b) 2EP-R100, c) 2EP-R150

Na slici 14 su prikazani mikrografi treće serije uzoraka koji se značajno razlikuju od prve dvije serije. Vidljiva je značajno grublja morfologija, a neke čestice heterogenog gumenog reciklata su veličine i preko 500 μm.




Slika 14. SEM mikrografi treće serije uzoraka: a) 3EP-R25, b) 3EP-R50, c) 3 EP-R100

Oko čestica reciklata vidljive su i velike šupljine koje ukazuju na njihove vrlo loše interakcije sa umreženom gumom. Rezultati SEM analize su u dobroj korelaciji s rezultatima bubrenja gdje se su također prve dvije serije vrlo malo razlikovale, dok je treća serija pokazala značajno veći stupanj bubrenja. Može se zaključiti da veća moć apsorbiranja nafte u strukturu kod uzoraka treće serije prvenstveno proizlazi iz prisutnosti velikog broja prisutnih šupljina u strukturi koje onda nafta može ispuniti. Takve šupljine nisu prisutne kod prve dvije serije pa se i manja količina nafte može apsorbirati.

# 5. ZAKLJUČCI

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj udjela homogenog EPDM i miješanog, heterogenog gumenog reciklata na dimenzijsku stabilnost i morfologiju EPDM gume. Dimenzijska stabilnost određena je mjerenjem stupnja bubrenja dok je morfologija definirana snimanjem na pretražnom elektronskom mikroskopu.

- Kod uzoraka koji sadrže homogeni EPDM reciklat stupanj bubrenja se smanjuje s povećanjem udjela reciklata u smjesi, dok uzorci s miješanim gumenim reciklatom pokazuju znatno povećani stupanj bubrenja koji raste porastom udjela reciklata u smjesi

- Uzorci koji imaju veću gustoću umreženja uslijed većeg udjela umrežavala pokazuju smanjenje stupnja bubrenja zbog otežanog ulaska molekula ugljikovodika iz nafte u njihovu strukturu

- Morfologija uzoraka s miješanim reciklatom je gruba i puna šupljina, a same čestice reciklata su do 10 puta veće od EPDM reciklata

# 6. LITERATURA


[1] www.gradst.unist.hr (preuzeto 27. kolovoz 2015.)

[2] Hrnjak-Murgić, Z.: Prirodni i sintetski polimeri,interna skripta, Zagreb 2004.

[3] www.enciklopedija.hr. (preuzeto 16. srpnja 2015.)

[4] Hrnjak-Murgić,Z.: Elastomeri, interna skripta, Zagreb 2001.

[5] Bellarby, J., Well Completion Design, Developments in Petroleum Science, **56**, 2009, 2009, 42-45.

[6] Al-Yami, A.S., Nasr-El-Din, H.A., Al-Saleh, S.H., Al-Humaidi, A.S., Al-Arfaj, M.K.. Al-Moajil, A.M., Awang, M.Z. and Al-Mohana, K.S., Investigation of Oil Swelling Packers, International Petroleum Technology Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, IPTC paper No. 11997, 2008

[7] www.aluminium-pvc.com (preuzeto 16. srpnja 2015)

[8] Hrnjak-Murgić, Z.: Zbrinjavanje polimernog otpada,interna skripta, Zageb 2003.

[9] Hrnjak- Murgić, Z.: Karakterizacija materijala, predavanja, Zagreb 2013./ 2014

[10] Moslavac, B., Matanović, D., Hrnjak-Murgić, Z., Testing and characterization of vulcanized nitrile swelling elastomers, Proceedings of the ASME 2013 32nd International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering, OMAE2013, Nantes, France, 2013.

[11] Kumnuantip, C., Sombatsompop, N., Dynamic Mechanical Properties and Swelling Behavior of NR/reclaimed Rubber Blends, Materials Letters, **57**, 2003, 3167-3174.

[12] Hrnjak-Murgic, Z., Jelencic, J. Bravar, M., 1989, The Intensity of Interactions Solvent-Rubber – Rubber Vulcanizate‘‘, Kautschuk und Gummi Kunstoffe, **42**, 1989, 498-501.

[13] Hrnjak-Murgic, Z., Jelencic, J. Bravar, M., Methods for the Determination of the Crosslinking Density and the Glory-Huggins Parameter χ Applied to EPDM Vulcanizates, Kautschuk und Gummi Kunstoffe, **45**, 1992, 939-942.

[14] Bajsić Govorčin, E., Polimerne mješavine, skripta, Zagreb 2012.

[15] www.pmf.unsa.ba (preuzeto16. srpnja 2015.)

# ŽIVOTOPIS

Rođena sam 14.6.1992. godine u Požegi. Osnovnu školu Dragutina Lermana u Brestovcu završila sam 2007.godine. Opću gimnaziju u Požegi završila sam 2011.godine. Iste godine upisala sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Stručnu praksu odradila sam u Zavodu za javno zdravstvo u Požegi. U rujnu sam izradila završni rad na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju pod vodstvom prof.dr.sc. Zlate Hrnjak-Murgić. Tema završnog rada je Morfologija i dimenzijska stabilnost mješavine EPDM kaučuka i reciklirane gume.