

Utjecaj homogenog i heterogenog reciklata na mehanička i toplinska svojstva EPDM gumenog proizvoda

Matić, Renata

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:149:599227>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Renata Matić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, veljača 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Renata Matić

**Utjecaj homogenog i heterogenog reciklata na mehanička i
toplinska svojstva EPDM gumenog proizvoda**

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, FKIT
dr. sc. Zvonimir Katančić, znan. sur., FKIT
izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, FKIT

Zagreb, veljača 2016.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murgić na podršci, razumijevanju i stručnim savjetima pri izradi ovog diplomskog rada.

Najljepše se zahvaljujem dr. sc. Zvonimiru Katančiću, znan. nov., na stručnom vođenju eksperimentalnog dijela diplomskog rada te velikoj pomoći, zalaganju, pruženim savjetima i razumijevanju tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Također se zahvaljujem Bogu, svojem suprugu, roditeljima, sestri i bratu, baki i prijateljicama koji su uvijek bili uz mene, vjerovali u mene i nikada nisu odustali od mene.

Svoj diplomski rad posvećujem svome sinu.

SAŽETAK

Utjecaj homogenog i heterogenog reciklata na mehanička i toplinska svojstva EPDM gumenog proizvoda

U ovom radu pripremljene su 3 serije uzoraka EPDM gume, pri čemu su prva i druga serija sadržavale iste količine homogenog EPDM reciklata, a uzorci se razlikuju s obzirom na udio umrežavala. Treća serija uzoraka sadržavala je heterogeni, miješani reciklat koji se međusobno razlikuje po kemijskom sastavu (različite vrste guma). Utjecaj udjela reciklirane gume (reciklata) na svojstva uzoraka praćen je određivanjem mehaničkih i toplinskih svojstava, a praćena je i promjena svojstva uzoraka nakon termo - oksidativnog starenja na 100 °C u trajanju od 3 i 7 dana. Kompatibilnost EPDM gume s homogenim i heterogenim reciklatom provedena je praćenjem morfologije SEM analizom.

Rezultati su pokazali da povećanjem udjela reciklata dolazi do pogoršanja mehaničkih svojstava. Termogravimetrijska analiza pokazala je da kod svih uzoraka dolazi do razgradnje u dva stupnja. Najnižu toplinsku postojanost pokazuju uzorci s najvećim udjelom reciklata i obrnuto, najveću stabilnost pokazuju uzorci s najmanjim udjelom. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) pokazala je razliku u morfologiji između uzoraka koji su sadržavali homogeni od uzoraka koji su imali heterogeni reciklat.

KLJUČNE RIJEČI:

Polimeri, recikliranje, EPDM, reciklat, mehanička svojstva, termogravimetrijska analiza, SEM analiza

SUMMARY

Influence of recycled homogeneous and heterogeneous rubber on mechanical and thermal properties of EPDM rubber products

In this paper are prepared 3 series of EPDM rubber samples, where the first and second series contain the same amount of homogeneous EPDM recyclates, and the samples vary with the level of wetting. The third series of the samples contains a heterogeneous mixed recyclate, which differs in the chemical composition (different types of rubber). The influence of a recycled rubber level (recyclates) in the properties of the samples was determined by measuring the mechanical and thermal properties, which was also accompanied by changes in the properties of the samples after the thermo - oxidative ageing at 100°C within 3 and 7 days. The compatibility of EPDM rubber with homogeneous and heterogeneous recycled materials was carried out by monitoring the morphology by means of SEM analysis.

The results have shown that increasing the recycled material level leads to deterioration of mechanical properties. Thermogravimetric analysis has shown that all samples result in their decomposition in two steps. The lowest thermal stability is found in the samples with the highest level of the recycled material and vice versa, the greatest stability appeared in the samples with the smallest level. The scanning electron microscopy (SEM) analysis has shown the difference in morphology between the samples which contained the homogeneous recycled material from those which used to have a heterogeneous one.

KEY WORDS:

Polymers, recycling, EPDM, recyclate, mechanical properties, thermogravimetric analysis, SEM analysis

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO.....	2
2.1.	POLIMERNI MATERIJALI	2
2.2.	ELASTOMERI.....	5
2.2.1.	Tehnologija prerade kaučuka	8
2.3.	RECIKLIRANJE POLIMERNIH MATERIJALA.....	16
2.3.1.	Kemijsko recikliranje	17
2.3.2.	Mehaničko recikliranje.....	19
2.3.3.	Mehaničko recikliranje gume.....	20
2.4.	KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA.....	22
2.4.1.	Mehanička svojstva materijala	24
2.4.2.	Termogravimetrijska analiza.....	29
2.4.3.	Morfologija polimernih mješavina.....	30
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	33
3.1.	MATERIJALI	33
3.2.	PRIPRAVA UZORAKA	33
3.3.	KARAKTERIZACIJA UZORAKA	35
3.3.1.	Mehanička svojstva	35
3.3.2.	Termogravimetrijska analiza	36
3.3.3.	SEM analiza	37
4.	REZULTATI I RASPRAVA	38
4.1.	REZULTATI I RASPRAVA MEHANIČKIH SVOJSTAVA.....	38
4.1.1.	Utjecaj udjela reciklirane gume na mehanička svojstva	38
4.1.2.	Utjecaj povišene temperature na mehanička svojstva	40
4.2.	TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA	48
4.3.	SEM ANALIZA	52
5.	ZAKLJUČCI.....	54
6.	LITERATURA.....	55
7.	ŽIVOTOPIS	57

1. UVOD

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, a prvi ga je uporabio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius još 1833. godine, nazvavši tako kemijske spojeve koji se sastoje od istovrsnih ponavljanih jedinica mera, tada se takva molekula naziva polimer. Potrošnja polimera svake godine raste pa se zbog toga današnje doba naziva i polimerno doba.[1] Razlikujemo prirodne ili biopolimere i sintetske polimere, prvi nastaju biosintezom u živim organizmima, a drugi nastaju sintezom niskomolekularnih tvari pri čemu nastaju makromolekule. Polimeri se međusobno razlikuju po kemijskom sastavu, strukturnoj građi monomernih jedinica kao i strukturnoj građi lanca, po veličini te po različitoj raspodjeli molekulskih masa. Sve to su osnovne značajke polimera koje će odrediti njihova svojstva kao i područje krajnje primjene. Osnovna podjela polimera temelji se na njihovim svojstvima koja mogu biti plastična ili elastična pa tako razlikujemo polioplaste i elastomere.

Elastomeri podnose velike deformacije uslijed djelovanja sile a da pritom ne dolazi do pucanja materijala. Nakon prestanka djelovanja sile materijal u potpunosti poprima svoj prvobitni oblik. U elastomere se ubrajaju prirodni i sintetski kaučuci koji dodatkom umrežavala i ostalih komponenata vulkanizacijom prelaze u gumu. EPDM (etilen-propilen-dien elastomer) gumeni proizvod, čija svojstva ćemo ispitati, je sintetičkim putem dobiven polimer koji se na tržištu javlja pod trgovačkim imenom Dutral, Vistalon, itd. Odlikuje se izvanrednom otpornošću na starenje, utjecaj atmosferilija i ozona, na niske i visoke temperature. Ostale karakteristike ovog materijala su dugotrajnost, fleksibilnost, otpornost na izbjeljivanje, odlična dinamička svojstva, velika elastičnost i čvrstoća, mogućnost primjene pri temperaturama od -40°C do $+80^{\circ}\text{C}$, te otpornost na boje na vodenoj i akrilnoj bazi. Glavna primjena mu je za izradu pokretnih remenica, brtvila, cijevi, bokobrana i slično.

Glavni cilj rada bio je ispitati utjecaj dodatka homogenog EPDM i heterogenog miješanog gumenog reciklata na mehanička i toplinska svojstva EPDM-a mješavina kao i ispitati njihovu postojanost nakon provedenog termo-oksidativnog starenja.

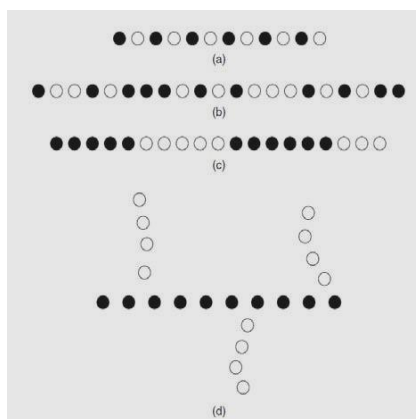
2. OPĆI DIO

2.1. POLIMERNI MATERIJALI

S obzirom na porijeklo polimeri se dijele u dvije osnovne skupine: prirodni polimeri i sintetski polimeri.[2] Prirodne polimere čine celuloza, škrob, bjelančevine i dr. Sintetski polimeri dijele se na elastomere, plastomere, duromere te termoplastične elastomere. Sintetski polimeri su polidisperzni sustavi, različitih molekulskih masa i opisuju se s dva osnovna statička parametra: prosječnom molekulskom masom i raspodjelom molukulskih masa. S obzirom na broj tipova ponavljanih jedinica u polimeru razlikujemo homopolimere i kopolimere. Kopolimeri sadrže različite tipove ponavljajućih jedinica, a prema rasporedu i načinu vezanja razlikujemo:

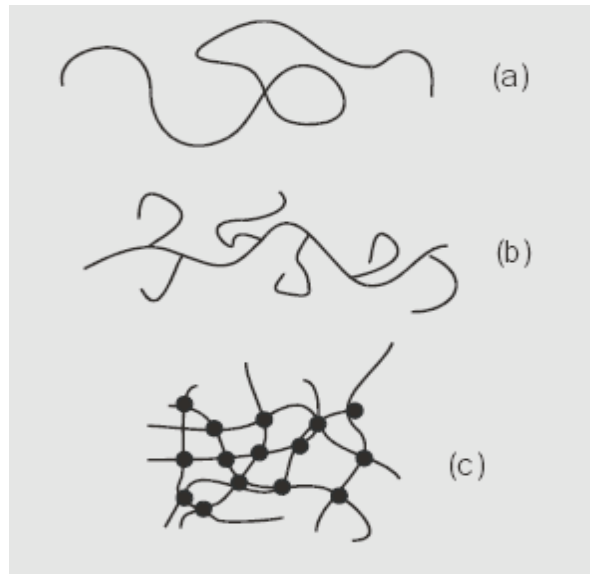
- statistički polimer
- alternirajući polimer
- blok kopolimer
- graft kopolimer

Alternirajući polimeri sadrže pravilno raspoređene ponavljajuće jedinice (slika 2.1a), a statistički polimeri nasumce raspoređene ponavljajuće jedinice (slika 2.1b). Blok kopolimeri sadrže dulji niz istih tipova ponavljajućih jedinica (slika 2.1c), dok cijepljeni kopolimeri imaju jedan tip ponavljajućih jedinica vezan kao bočni lanac na osnovni lanac drugog tipa ponavljajućih jedinica (slika 2.1d).



Slika 2.1 Klasifikacija kopolimera: a) alternirajući kopolimer, b) statistički kopolimer, c) blok kopolimer, d) cijepljeni kopolimer

Prema makroskopskoj strukturi razlikujemo linearne, razgranate i umrežene polimere (slika 2.2).



Slika 2.2 Klasifikacija polimera prema makroskopskoj strukturi: a) linearni polimer, b) razgranati polimer, c) umreženi polimer

Prema nadmolekulskoj strukturi razlikujemo amorfne polimere, kristalne polimere i kapljevite kristale.[3,4] Kod amornih polimera makromolekulski lanci isprepleteni su u obliku klupka, bez uređenosti strukture. Za razliku od amornih, kod kristalnih polimera struktura ponavljajućih jedinica omogućuje pravilan raspored makromolekulskih segmenata i trodimenzijsku uređenost strukture. Polimerni materijali uglavnom sadrže i područja kristalnih domena i područja neuređene, amorfne strukture te se smatraju polukristalnim materijalima. Što je veći udio kristalne faze u materijalu to je veća čvrstoća, tvrdoća i gustoća materijala. Veći udio amorfne strukture doprinosi većoj elastičnosti i duktilnosti materijala. Makromolekulski lanci mogu formirati različite stupnjeve kristalnih struktura; od monokristala, lamelnih struktura do sferolita.

S obzirom na strukturu i svojstva polimernih materijala, kako je već spomenuto, razlikujemo četiri osnovne skupine polimera:

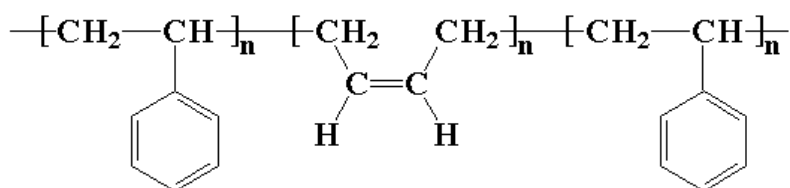
- elastomeri
- plastomeri

- duromeri
- termoplastični elastomeri

Elastomeri su polimerni materijali s rahlom mrežnom strukturom i s fizikalnim i kemijskim vezama između makromolekulskih lanaca. Fizikalne veze omogućuju omekšavanje materijala tijekom zagrijavanja, no kemijske veze sprječavaju potpunu pokretljivost lanaca, što ima za posljedicu nemogućnost ponovnog oblikovanja nakon zagrijavanja. Plastomeri sadrže fizikalne veze između lanaca te zagrijavanjem omekšavaju. Hlađenjem materijala dolazi do ponovnog očvršćivanja bez promjene svojstava plastomera. S obzirom da se ciklusi zagrijavanja/hlađenja mogu ponavljati bez utjecaja na fizikalna svojstva materijala, plastomeri se mogu vrlo jednostavno prerađivati. Duromeri su materijali s umreženom strukturom koja nastaje uslijed kovalentnih veza između funkcionalnih skupina pojedinih makromolekulskih lanaca. Duromeri tijekom zagrijavanja ne omekšavaju, već dolazi do intenzivnog očvršćivanja materijala uslijed kemijske reakcije.[2]

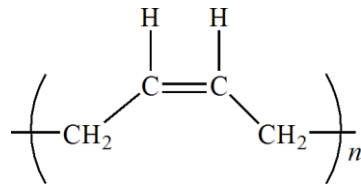
2.2. ELASTOMERI

Elastomeri su materijali koji podnose velike deformacije uslijed djelovanja sile, pritom ne dolazi do pucanja materijala, štoviše materijal u potpunosti poprima svoj prvobitni oblik, nakon prestanka djelovanja sile. Osnovno svojstvo im je elastičnost, što podrazumijeva potpun oporavak materijala nakon deformacije. U ovu skupinu polimera ubrajaju se gume/kaučuci. Kada se tijelo izloži vanjskom naprezanju ili tlaku dolazi do promjene oblika ili volumena. Guma kao materijal ima vrlo veliku primjenu. Tako npr. od gume se proizvodi danas više od 60 000 različitih proizvoda. To je polimerni materijal dobiven procesom umrežavanja (vulkanizacijom) bilo prirodnih bilo sintetskih polimera. Proces umrežavanja podrazumijeva kemijsko povezivanje polimernih lanaca u prisutnost umrežavala, koji može biti sumpor, peroksid ili neko drugo sredstvo s funkcionalnim grupama, (fenolne smole) te metalni oksidi (ZnO, MgO). Uz umrežavalo, guma (kaučuk) sadrži i ostale neophodne komponente za dobivanje gotovog proizvoda npr. ubrzavala vulkanizacije, stabilizatore, punila, boje, antioksidanse i druge komponente. Vulkaniziranjem kaučuk prelazi iz plastičnog u elastično stanje. Nakon procesa umrežavanja bitno se mijenjaju fizikalno-mehanička svojstva. Osnovno svojstvo gumenih materijala je velika elastičnost, a to znači da se mogu u širokom temperaturnom području reverzibilno deformirati i zato se ubrajaju u elastomere. Najpoznatiji elastomeri su: poliizopren, stiren-butadien-stiren, poliuretani, silikonski kaučuk te etilen-propilen-dien. Kaučuk stiren-butadiena-stirena (SBS) dobiva se emulzijskom kopolimerizacijom gdje je sadržaj stirena od 25-30 %. Vulkanizira se sa sumporom uz dodatak sumpornih ubrzavala. Otporan je na kisik, a upotrebljava se za gume automobila.



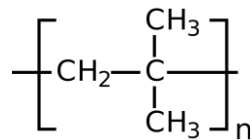
Slika 2.3 Molekularna struktura SBS

Kaučuk butadiena (BR) dobiva se Ziegler-Natta polimerizacijom monomera butadiena. Vulkanizira se sa sumporom uz dodatak sumpornih ubrzavala. Dobro je postojan na niskim temperaturama, a upotrebljava se u auto industriji za gume automobila i drugo.



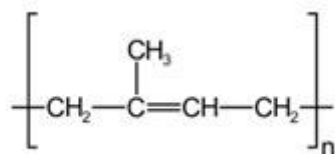
Slika 2.4 Molekularna struktura BR

Poliizobutilen (PIB) dobiva se kationskom vinil polimerizacijom, te se još naziva i butilna guma. To je jedina guma koja je nepropusna za plinove, a otporna je na kisik. Koristi se kao unutarnji sloj auto guma i košarkaških lopti te kabelskoj industriji. Vulkanizira se sa sumporom i fenolformaldehidnim smolama.



Slika 2.5 Molekularna struktura PIB

Poliizopren (PI) je dienski polimer budući da nastaje od monomera koji ima dvije dvostruke veze C=C, a može imati 1,4-cis i 1,4-trans konfiguraciju. Dobiva se Ziegler-Natta polimerizacijom iz izoprena. Vulkanizira se sumporom i ubrzavalom te se upotrebljava za izradu vodootpornih proizvoda.



Slika 2.6 Molekularna struktura PI

Poliuretani (PU) se dobiva polimerizacijom diizocijanata i di-alkohola, a kako diizocijanati i di-alkoholi mogu biti različiti po kemijskom sastavu to se poliuretani međusobno jako

2.2.1. Tehnologija prerade kaučuka

Tehnologija prerade kaučuka može se podijeliti u četiri stupnja:

- masticiranje (gnječenje)
- umješavanje dodataka
- oblikovanje
- vulkanizacija

MASTICIRANJE

Proces masticiranja je obrade kaučuka gnječenjem na dvovaljku ili u mikseru. Pri tom se smanjuje elastičnost a povećava plastičnost kaučuka. Uzrok ovim promjenama je cijepanje molekula polimera a pospješuje se povišenjem temperature (40 °C). Ovako obrađen kaučuk sposoban je primiti sve neophodne dodatke za vulkanizaciju.

MIJEŠANJE

Operacija miješanja je jedan od najvažnijih stupnjeva kroz koje prolazi smjesa. O ovoj operaciji ovisi daljnji tok proizvodnje, jednoličnost proizvoda i kvaliteta proizvoda.

Primarni ciljevi miješanja su: postići jednoličnost kompozitnog materijala, tj. jednoliko umješavanje svih komponenta; postići odgovarajuću disperziju pigmenata - izbjegavanje aglomerata pigmenata; postizanje ujednačene viskoznosti.

Miješanje ili homogenizacija komponenti u smjesi se provodi na:

- a) dvovaljcima koji se okreću u suprotnim smjerovima, različitim brzinama. Valjci mogu biti različitih veličina (od laboratorijskih do vrlo velikih), što ovisi o volumenu smjese i potrebnoj preciznosti pripreme smjese
- b) mikseri (Banbury mikser, Intermix, Bolling mixer)
- c) kontinuirani mikseri - danas se najčešće upotrebljavaju, ali imaju nedostatke: nepreciznost vaganja sastojaka koji ulaze u mikser, sastojci moraju biti u obliku pogodnom za što preciznije vaganje i protok. Brzina smicanja u kontinuiranom mikseru se ne može tako precizno kontrolirati kao kod batch procesa.

OBLIKOVANJE

U većini slučajeva, kompozitni materijal dobiven na mikserima se mora prevesti u oblik prikladan za daljnju proizvodnju. Najvažniji procesi oblikovanja jesu prešanje, kalendriranje i ekstruzija.

Prešanje - procesi prešanja u kalupima mogu se podijeliti u tri glavne skupine:

- prešanje u kalupima
- prijenos prešanje u kalupima
- injekcijsko prešanje u kalupima.

Gore spomenuta prva metoda je najstariji i najjednostavniji način prerade gume. Razvoj od tada kreće prema prijenosnom (transfer) prešanju i nadasve prema injekcijskom prešanju, koji je danas najsuvremeniji postupak. Prešanje gumene smjese u prešama podrazumijeva oblikovanje u kalupu, gdje se smjesa ručno stavlja u šupljinu kalupa, koji je zagrijan na zadanu temperaturu, kalup zatvara hidraulička preša, smjesa ostaje stajati u kalupu zadano vrijeme i potom se preša automatski otvara u kalupu. Proizvod iz kalupa se ručno vadi vani. Kako bi se osiguralo da je kalup ispunjen ispravno, potreban je određeni višak naboja između 5-10%. Temperatura kalupa i vrijeme zadržavanja određeno je uvjetima vulkanizacije.

Kalendriranje - kalenteri se sastoje od tri paralelna valjka, jedan iznad drugog. Razmaci između valjaka su prilagodljivi, a valjci se mogu grijati ili hladiti i rotirati različitim brzinama. Kalenteri se upotrebljavaju za gumiranje tekstila (u preradi) i za izvlačenje ploča sa profilom i bez profila.

Ekstrudiranje - ekstruder se sastoji od pužnog vijka koji rotira u stacionarnom cilindru, na čijem kraju je glava na koju se mogu staviti različiti profili za postizanje željenog presjeka. Cilindar je pod temperaturnom kontrolom.

VULKANIZACIJA

Proces vulkanizacije još se naziva i umreživanje kaučuka. Važno je istaknuti da je sam proces vulkanizacije ujedno i proces prerade, dakle odvija se tijekom oblikovanja proizvoda. Prije prerade i umreživanja kaučuka neophodno je pripremiti (umiješati) vulkanizacijsku smjesu, koja je točno poznatog sastava za pojedinu primjenu. Cilj je izabrati najprikladniju

kombinaciju komponenti u odgovarajućim omjerima kako bi se dobio ekonomičan proizvod željenih svojstava i lakše proveli postupci umješavanja, oblikovanja i vulkanizacije. Smjesa se sastoji od osnovnih komponenti kao što su:

- kaučuk
- umreživač (sumpor, ubrzivač)
- punila
- stabilizatori

Sumpor - mora biti ravnomjerno raspoređen u smjesi i stoga se najčešće upotrebljava koloidni sumpor. Doziranje se vrši prema svojstvima gume koju želimo dobiti. Uz manje sumpora se dobiju mekanije i elastičnije gume, dok se povećanjem udjela sumpora do 30% dobije ebonit. Koristi se kod sumpornih vulkanizacija.

Ubrzivači - smanjuju vrijeme vulkanizacije, omogućuju postizanje željenog toka vulkanizacije, bolja kvaliteta i niža cijena proizvoda, potrebno manje sumpora.

Aktivatori - dodaju se radi što potpunijeg djelovanja ubrzivača, postizanja boljih fizikalno - mehaničkih svojstava. Djelomično i sami ubrzavaju vulkanizaciju (Zn-stearati - ZnO sa stearinskom kiselinom).

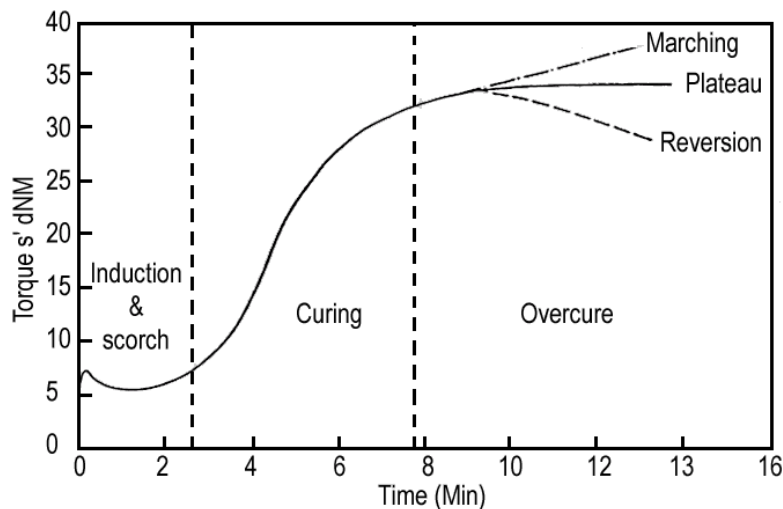
Punila (aktivna i neaktivna). Aktivnost punila ovisi o veličini čestica, obliku čestica i sili adhezije između punila i kaučuka. Snižavaju cijenu proizvoda, poboljšavaju fizikalno-mehanička svojstva proizvoda. Česta su: aktivna čađa, kreda, kaolin, kremen i slična.

Omekšivači - voskovi, ulja, masne kiseline. Omogućuju lakše umješavanje smjese i obradu smjese, lakše skidanje sa modela ili vađenje iz kalupa, povećano doziranje punila.

Sredstva protiv starenja - antioksidansi: prema kemijskoj klasifikaciji postoje tri osnovne grupe:

- a) akrilamini
(aldehid-amini i aldehid-imini; keton-amini; p-fenilendiamini; diarilamini)
- b) fenoli
- c) fenol-fosfiti
-antiozonanti (ozon u atmosferi 1 - 50 pphm)

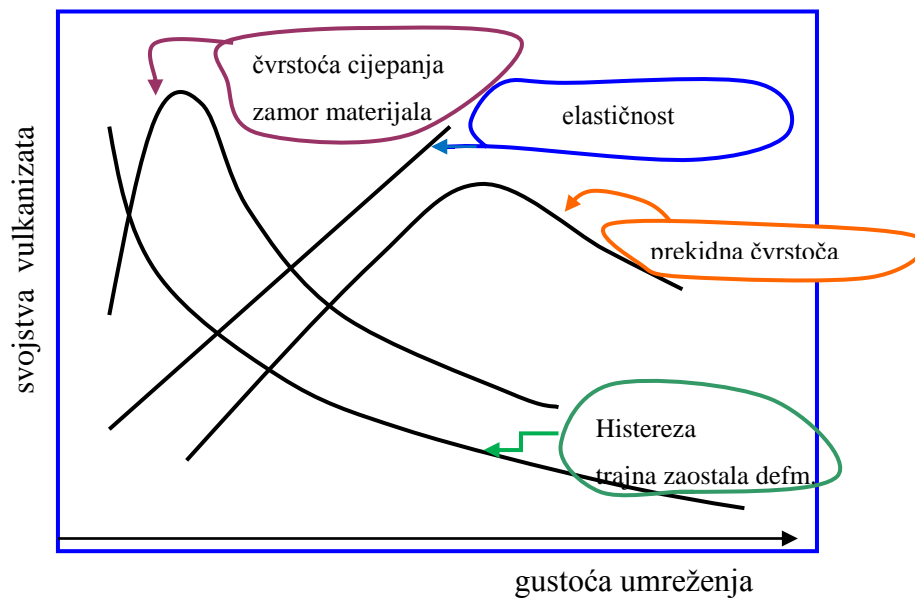
Da bi se odredio točan sastav vulkanizacijske smjese namijenjene za točno određen proizvod najprije je potrebno ispitati i odrediti stupanj umreženja, tj. optimum umreženja smjese određivanjem reometarske krivulje vulkanizacije.[7] Reometarskom krivuljom vulkanizacije zapravo se prati gustoća umreženja koja ima presudan utjecaj na konačna svojstva gotovog proizvoda. Gdje je porast broja umreženja po jedinici volumena gume proporcionalan porastu obrtnog momenta, slika 2.9.



Slika 2.9 Rheometarska krivulja vulkanizacije

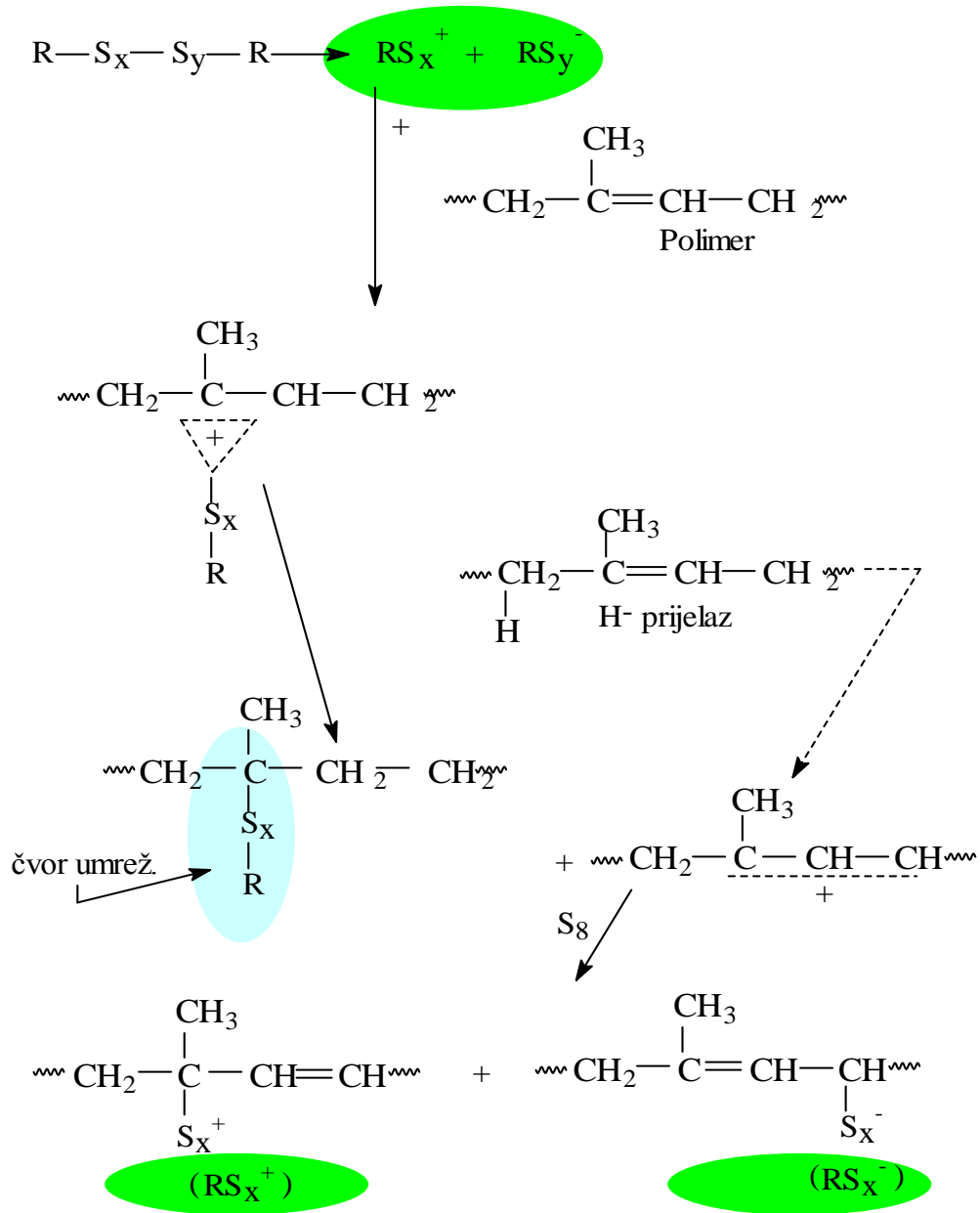
- I prijevremena vulkanizacija (scorch)
 - započinje vulkanizacija (zagrijavanje i strujanje kompaunda)
 - nepoželjno veće umreživanje
- II podvulkanizacija - nezavršeni period vulkanizacije
- III optimum vulkanizacije - nije i maksimum vulkanizacije
 - optimalna mehanička svojstva
- IV plato vulkanizacije - široki i/ili - uski
- V reverznost - mehanička svojstva lošija

Širina platoa mjera je toplinske stabilnosti gume i važan je za mehanička svojstva gotovog proizvoda.



Slika 2.10 Promjena mehaničkih svojstava gume ovisno o stupnju umreženja

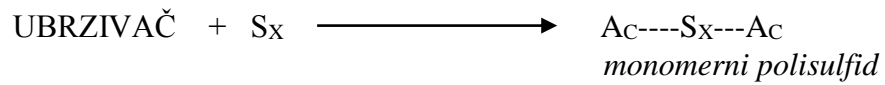
b) Ionski mehanizam umreženja



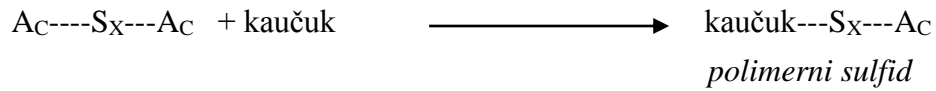
R - kaučuk

S_x – molekula sumpora (*x* = 1-8)

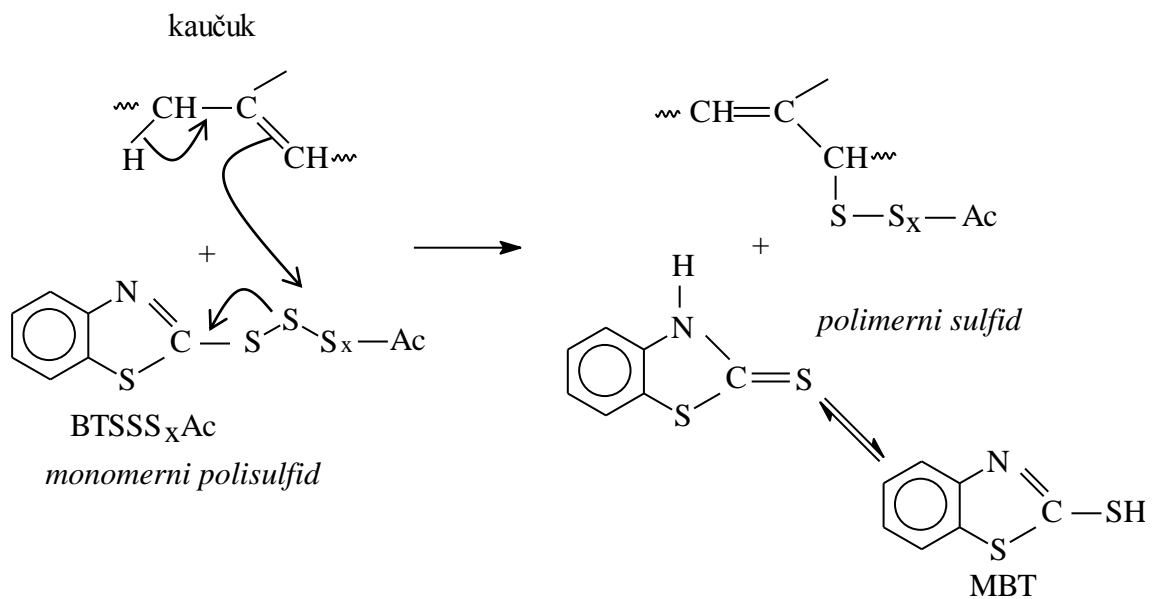
c) Mehanizam umrežavanja sa sumporom i ubrzivačima



gdje je Ac organski radikal ubrzivača



Opći prikaz umrežavanja sumporom i ubrzivačima, primjer umrežavanja kaučuka sumporom i ubrzivačem merkaptobenzotiazolom (MBT).



2.3. RECIKLIRANJE POLIMERNIH MATERIJALA

Glavni ciljevi recikliranja 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 10 g 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 ponovo 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:

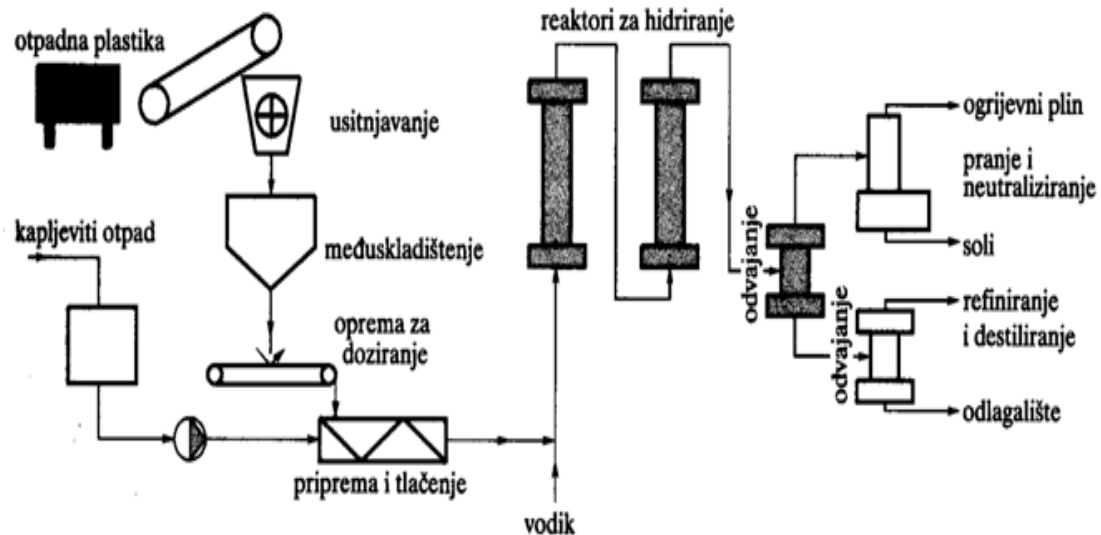
- materijalni oporavak
- kemijski oporavak
- energetski oporavak
- otopinski oporavak
- biorazgradnja-kompostiranje

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 staklastog prijelaza, prekidna čvrstoća, modul elastičnosti, te žilavost. Poznato je da zagrijavanje polimera iznad staklišta može uzrokovati rekristalizaciju koja povećava točku taljenja, te dovodi do promjene drugih svojstava: čvrstoće, prekidne čvrstoće, tvrdoće, promjene optičkih svojstava.[1]

2.3.1. Kemijsko recikliranje

Kemijsko recikliranje je materijalni oporavak pri čemu se polimerni otpad pretvara u polaznu sirovinu. Pod kemijskim oporavkom podrazumijevaju se postupci kod kojih tijekom oporavka dolazi do promjene molekulne strukture, promjene oblika i funkcije primarnog proizvoda.[8] Plastični i gumeni materijal razgrađuje se do niskomolekularnog produkta koji se koristi u rafinerijama ili kemijskim postrojenjima. Kemijski se mogu oporaviti plastomeri, duromeri i elastomeri, a najvažniji postupci oporavka su: hidroliza, hidriranje (hidrogenacija), piroliza (termoliza), te rasplinjavanje plastičnog otpada (plinifikacija). Plastični otpad mora se pripremiti za kemijski oporavak, a prikladan postupak je degradativno ekstrudiranje. Ponekad su troškovi takvog recikliranja vrlo visoki, a za ekonomsku opravdanost kapaciteta potrebni su velika populacija i dobro organiziran sustav prikupljanja otpada. Pod pripremom otpada za kemijski oporavak podrazumijeva se čišćenje i sterilizacija, kako bi se otpad mogao bez opasnosti skladištiti ili uporabiti za neku drugu primjenu. Osim toga, otpad treba biti oslobođen primjesa koje bi mogle ometati daljnje procese. Degradativno ekstrudiranje uključuje razgradnju otpada u niskomolekularne plastomerne taljevine niske viskoznosti. Razgradnja se postiže djelovanjem toplinske ili mehaničke energije ili pod utjecajem reaktivnih plinova. Materijali koji se koriste za razgradnju su zrak, vodena para te metalni oksidi koji kao katalizatori ubrzavaju razgradnju. Produkti razgradnje koji ometaju daljnje procese, uklanjaju se izgaranjem ili povezivanjem sa drugim spojevima. Heterogena smjesa plastičnog otpada se homogenizira u kapljevину ili se granulira na izlazu ekstrudera gdje se raspada. Zbog toplinske razgradnje, plastični otpad u ekstruderu dehidroklorira u otplinjavajućoj zoni čime se istodobno uklanjaju i ostali plinovi. Postoji širok niz proizvoda dobivenih degradativnim ekstrudiranjem. Hidroliza je kemijska reakcija razgradnje (cijepanja) molekula, odnosno kovalentnih kemijskih veza tvari u reakciji s vodom, pri čemu se vodikov ion iz vode spaja s jednim, a hidroksidni ion s drugim produktom raspada. Temperatura hidrolize znatno utječe na kvalitetu i iskoristivost polimera. Hidriranje se osniva na adiciji vodika C-veze pri čemu nastaju kapljevita goriva. Iz otpadne mješavine tj. posebno izmiješane otpadne plastike, hidriranjem se proizvode benzin, dizelsko ulje i drugi petrokemijski proizvodi. Pri visokim tlakovima i temp. 450-500 °C uz prisustvo vodika dolazi do pretvorbe ugljikovodika u plin, ulje i koks. Makromolekule reagiraju na lako reaktivnim mjestima s vodikom sve do zasićenja, a to je glavni faktor poboljšanja kvalitete proizvoda. Drugi važan kriterij kvalitete za daljnju petrokemijsku preradbu je cijepanje većeg dijela

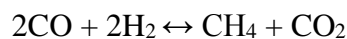
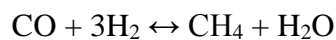
heteroatomnog klora, kisika, dušika i sumpora, odnosno cijepanje vodikovih veza, a tako dobivena ulja oslobođena su tih elemenata. Osnovni rezultati hidriranja su ulja i plinovi koji se koriste pri preradbi nafte u rafinerijama. Hidrirano ulje je u pravilu visoke čistoće, znatno je čistije od pirolitičkog ulja. No, hidriranje kao postupak recikliranja nije ekonomski opravdan zbog niskih cijena nafte.



Slika 2.11 Hidriranje otpadne mješavine

Još jedna mogućnost oporavka plastičnog otpada je rasplinjavanje, pri čemu se nastali proizvodi mogu ponovo upotrijebiti kao sirovine u kemijskim procesima. Rasplinjavanje je djelomična oksidacija ugljikovodika pri čemu nastaju CO i H₂O. Kao sredstva rasplinjavanja koriste se kisik, zrak, dimni plin, vodena para i CO₂. Reakcije do kojih dolazi prilikom rasplinjavanja: $C_nH_m + n/2 O_2 \leftrightarrow n CO + m/2 H_2$

Nusprodukti koji nastaju u tim reakcijama su metan i čađa.



Piroliza je postupak toplinske razgradnje materijala pri visokim temperaturama bez prisustva zraka. Reakcije pirolize mogu se podijeliti na:

- niskotemperaturnu pirolizu ili bubrenje (do 500 °C)
- srednjotemperaturnu pirolizu (500-800 °C)
- visokotemperaturnu pirolizu (> 800 °C)

Kao reaktori za pirolizu polimernog otpada koriste se kotlovi za taljenje, autoklavi, cijevni reaktori, bubnjevi za tinjanje i reaktori s vrtložnim slojem, koji su se pokazali kao najpodobniji.[1]

2.3.2. Mehaničko recikliranje

Materijalni oporavak ili mehaničko recikliranje je najpoznatiji oblik ponovne uporabe polimera, a pridonosi smanjenju upotrebe prirodnih resursa, smanjenje nastajanja otpada te zaštite okoliša. Predstavlja toplinsku preradu otpadnih polimernih materijala, taljenjem tj. ekstrudiranjem polimera u svrhu dobivanja novih polimernih proizvoda (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 podijeliti na:

- 1) primarno recikliranje čistog plastičnog otpada radi ponovne prerade
- 2) sekundarno recikliranje upotrijebljenog proizvoda

Primarno recikliranje podrazumijeva upotrebu čistog plastičnog otpada tj. regeneriran otpad, te otpad s proizvodne linije. Tijekom procesa recikliranja, temperatura i tlak mogu povećati termomehaničku razgradnju što uzrokuje promjenu molekulskih masa. Pri visokim temperaturama bitno se snižava molekulaska masa, dok kod nižih temperatura nema većih promjena. Kada se reciklirani materijal pomiješa sa osnovnim polimerom, svojstva mješavine ovisit će o udjelu i svojstvima recikliranog polimera, pa se njihovo dodavanje mora ograničiti ako želimo sačuvati svojstva izvornog materijala.

Sekundarnim recikliranjem 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 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.[1]

Tehnološki postupci mehaničkog recikliranja su:

- ekstrudiranje
- injekcijsko prešanje
- prešanje

Ekstrudiranje je postupak prerade u taljevini pri čemu dolazi do homogenizacije polimernog otpada i njegovih dodataka (stabilizatora, punila, čistog polimera). Kao produkt najčešće se dobivaju granule koje se dalje prerađuju injekcijskim prešanjem ili prešanjem u gotov proizvod. Dobiveni regranulat ima različitu primjenu u proizvodnji plastike za potrebe građevinske industrije, proizvodnju plastičnih cijevi, različitih stupova, vrtnog namještaja, skladišnih paleta, materijala za zvučnu i hidro izolaciju, rubnike cesta i sl.

Injekcijsko prešanje je postupak prerade polimera gdje se rastaljeni materijal pod tlakom ubacuje (injektira) u kalup željenog oblika.

2.3.3. Mehaničko recikliranje gume

Recikliranje gume podrazumijeva ponovnu uporabu 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. Dakle nije moguće kao kod plastomera taljenjem prevesti materijal u novi proizvod novog oblika. Nadalje, neumreženi polimeri su topljivi dok se umreženi (gume) polimeri ne mogu otapati. Iz navedenih razloga postupak recikliranja gume je zahtjevniji nego što je to 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. Visoke temperature i visoki tlakovi se

primjenjuju kod gotovo svih metoda recikliranja gume. Mljevenje se smatra mehaničkom metodom recikliranja gume. Tako obrađena guma može se koristiti kao ojačavalno tj. kao punilo u novim proizvodima. Metoda aktiviranja površine gume odnosno gumenih mrvica se pokazala kao vrlo korisna za poboljšanje povezivanja gumenih mrvica sa matricom te se na taj način dobivaju razne podloge (pločnici, dječja igrališta). Procesi recikliranja gume stalno se razvijaju s ciljem ponovne upotrebe gume, a da je ta upotreba što bliža originalnoj upotrebi gume.[9] Takva vrsta metoda recikliranja gdje se guma upotrebljava kao i originalna guma naziva se devulkanizacija. 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 s nevulkaniziranom gumom. Zbog niskih molekularnih masa revulkanizirane gume materijali ili proizvod će imati lošija mehanička svojstva u usporedbi s proizvodom od originalne gume, budući će revulkanizacijski uvjeti znatno utjecati na promjenu molekularnih masa. Kod mehaničkog procesa devulkanizacije materijal se usitnjava pri čemu se kida umrežena guma, koja se potom plastificira. Lancaster-Bambury proces je jedan od najstarijih i u tom procesu se gumeni otpad oslobođen vlakana miješa sa sredstvom za oporavak, i melje se velikom brzinom kod visokih tlakova. Materijal dostiže temperature od 250 °C za 3-12 minuta i potom se hladi, očisti i profiltrira. 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 170-205 °C, a vrijeme ekstrudiranja je 1-3 min. Kraj ekstrudera (krajnja dizna) je konusnog oblika i samo plastificirani materijal može proći kroz takvu konusnu diznu. Toyota je razvila proces prema kojem se nevulkanizirana guma, mljevena guma, plastifikacijsko ulje i sredstvo za oporavak pomiješaju 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 uz maseni protok 10 kg/h, brzinu rotacije vijaka 100-400 rpm, temperatura 50-400 °C a zatim se hladi u vodenoj kupelji. Različita sredstva za oporavak se mogu koristiti kod tog procesa radi kidanja sumpornih umreženja. Ovaj proces je testiran za 4 vrste guma: prirodnu, stirenbutadiensku, butadiensku i EPDM gumu.[1]

2.4. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA

Karakterizacija je bitan dio svih ispitivanja koja se bave materijalima, a može se definirati kao postupak određivanja svojstava čime se definira kvaliteta i područje primjene pojedinih vrsta materijala. Važan dio karakterizacije je opisivanje kemijskih sastava polimera, kemijske homogenosti kompozita i strukture te identifikacija i analiza nedostataka i nečistoća koja utječu na svojstva materijala [10].

Karakterizacija nanokompozitnih materijala je potrebna za razumijevanje ili analiziranje različitih aspekata polimernih nanokompozita kao što su:

- kvaliteta dispergiranja punila u polimernoj matrici,
- učinak modifikacije površine punila na disperziju punila i kompozitna svojstva,
- interakcije modifikacije punila sa polimernim lancima uključujući kemijske reakcije između njih,
- promjene u parametrima procesa koje utječu na rezultat morfologije i svojstava,
- analiza širokog spektra svojstava za utvrđivanje potencijala aplikacija nanokompozita.

Također, u mnogim slučajevima potrebno je upotrijebiti više od jedne tehnike kako bi se točno mogao karakterizirati nanokompozitni materijal. Postoje razne tehnike karakterizacije, a to mogu biti tehnike kojima se polimer karakterizira na molekularnoj razini kao što su: nuklearna magnetska rezonanca (NMR), infracrvena (IR) spektroskopija, UV spektroskopija, kromatografija na poroznom gelu (GPC). Tehnike kojima se polimer karakterizira na nadmolekularnom nivou su: termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna termalna analiza (DTA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM), pretražna/skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), difrakcija X-zraka (XRD). Osim toga, brojne su tehnike karakterizacije kojima se utvrđuju svojstva nanokompozita kao što su mehaničke izvedbe, ponašanje pod utjecajem gorenja, barijerna svojstva, biorazgradivost, reološka svojstva, PVT (engl. *process-voltage-temperature*) karakterizacija [11].

Toplinska karakterizacija se može definirati kao mjerenje fizikalnih i kemijskih svojstava materijala kao funkcije temperature. Neke od najčešćih metoda toplinske analize su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna toplinska analiza (DTA) i diferencijalna

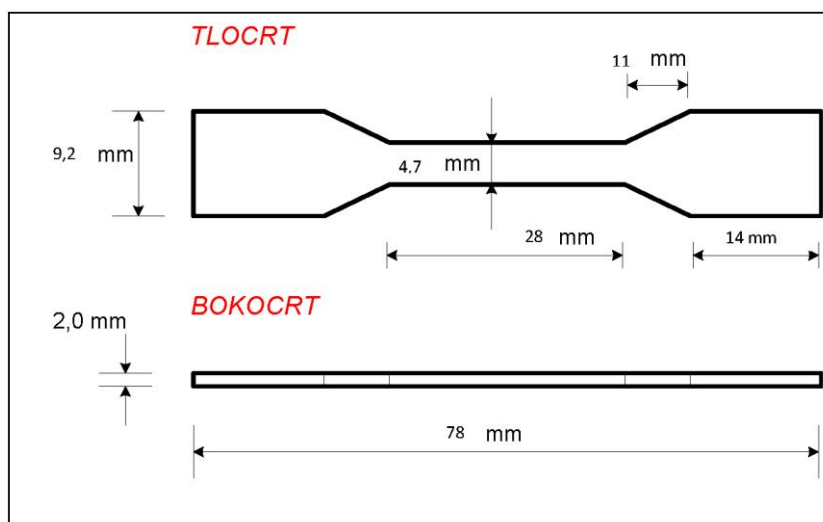
pretražna kalorimetrija (DSC). Termogravimetrijska analiza automatski bilježi promjenu težine uzorka kao funkciju temperature ili vremena uslijed degradacije materijala. Dobiveni podaci prikazuju se termogramima iz kojih se određuje temperatura degradacije odnosno početnoga razlaganja materijala. Diferencijalna toplinska analiza mjeri razliku u temperaturi (ΔT) između uzorka i inertnog referentnog materijala kao funkciju temperature odnosno DTA otkriva promjene u sadržaju topline. Tehnika koja je usko povezana, ali modificirana s obzirom na DTA naziva se diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) koja omogućuje kvantitativna mjerenja promjene entalpije (ΔH) koja se javlja u uzorku kao funkcija temperature ili vremena. Metoda je brza, a za rad su potrebne minimalne količine uzoraka. Procjena toplinskih izvedbi površine modificiranih punila i polimernih nanokompozitnih materijala je potrebna jer značajno utječe na svojstva materijala. Ukoliko imaju slabije toplinske osobine, ne bi bila pogodna obrada i aplikacije punila pri visokim temperaturama. Termoplastični polimeri kao što su polipropilen i polistiren zahtijevaju vrlo visoke temperature obrade, stoga, vrlo je važno obilježiti toplinska svojstva kako bi se utvrdila prikladnost punila koja će se koristiti za određene operacije. Difrakcija X-zraka ima važnu ulogu u identificiranju i karakterizaciji krutina. Priroda vezanja, razlikovanje kristalnih polimera od amorfnih i dobivanje strukturnih informacija dobivaju se ovom metodom. Difraktogram amornog polimera neće pokazati vrlo oštar i izražajan pik dok će nanokompozit s kristalnim polimerom pokazivati oštar i izražajan pik zbog razvoja kristalnosti u amornom polimeru. Difrakcija X-zraka se najčešće koristi kao rutinska metoda karakterizacije i metoda za dobivanje detaljne strukture materijala.

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) koristi radiovalno zračenje koje se apsorbira ili emitira te reagira sa spinovima jezgara u magnetskom polju i mijenja njihovu orijentaciju. Atomske jezgre imaju spin i ponašaju se kao mali magneti, a u magnetskom polju se mogu orijentirati u nekoliko orijentacija različitih energija. Energija ovisi o jačini spinskog magnetskog momenta jezgre i o jakosti magnetskog polja. Dolazi do zasjenjenja magnetskog polja i svaka jezgra u atomu pokazuje različiti odziv u NMR spektru jer ima različitu elektronsku strukturu te se na taj način mogu odrediti strukture molekula. Infracrvena (IR) spektroskopija koristi infracrveno zračenje koje emitiraju molekule uslijed njihovih vibracija. Apsorpcijom infracrvenog zračenja vibracije u molekulama se pobuđuju te molekule počinju jače vibrirati. Stoga, svaka molekula ima točno određenu i karakterističnu vibraciju koja ovisi o čvrstoći veze i masi dijela molekule koja vibrira te se mogu odrediti funkcionalne grupe od

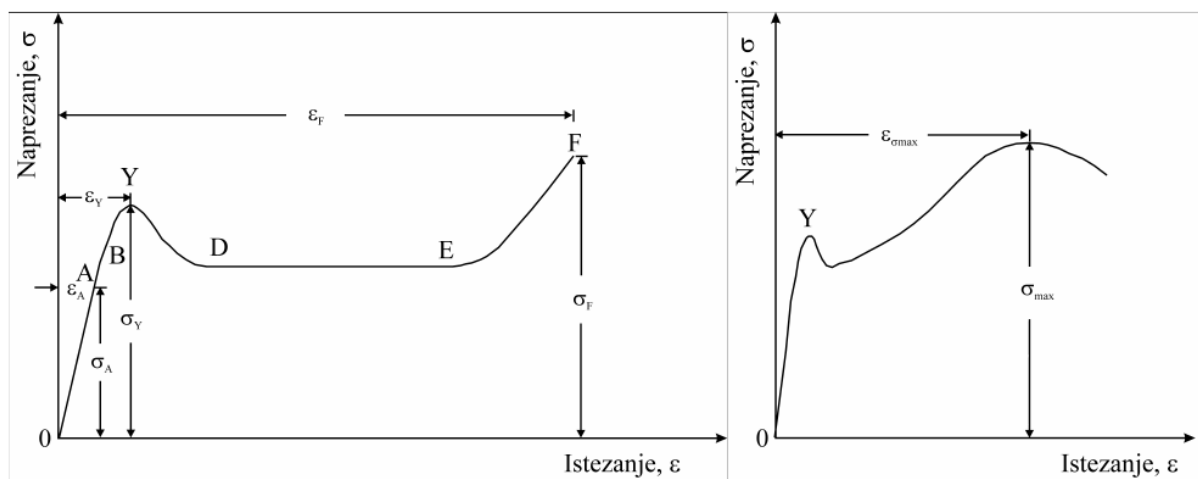
kojih je molekula sastavljena. Svaka molekula ima karakterističan i različit spektar te se zbog toga mogu identificirati nepoznate tvari korištenjem IR spektroskopije. Elektromagnetsko infracrveno zračenje (IR) može se podijeliti u tri područja: daleko ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$), srednje ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) i blisko ($12820 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) IR područje. Danas se uglavnom koriste instrumenti za infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom, FT-IR, zbog bržeg snimanja i bolje rezolucije u odnosu na IR spektroskopiju. UV spektroskopija koristi ultraljubičasto zračenje određene valne duljine koje pobuđuje elektrone i oni prelaze u više energijske (pobuđene) razine [10].

2.4.1. Mehanička svojstva materijala

Mehanička svojstva označavaju ponašanje materijala pod utjecajem djelovanja nekog oblika mehaničkog naprezanja koja ovise ponajprije o kemijskoj prirodi, a zatim i strukturi njegovih makromolekula. Kada kažemo struktura, uglavnom se to odnosi na molekulsku masu i njenu raspodjelu, stupanj kristalnosti ili umreženosti, a značajno utječu i dodaci poput omekšavala u plastomerima i punila u gumenim materijalima. Mehanička svojstva polimernim materijalima određuju se brojnim statičkim i dinamičkim metodama djelovanjem relativno većih ili manjih sila deformacije. Do pucanja materijala djelovanjem i malih sila dolazi ako djeluju dulje vrijeme pri povišenim temperaturama, ili u cikličkim vremenskim razmacima, posebice u prisutnosti određenih organskih tekućina. Najčešće primjenjivana metoda određivanja mehaničkih svojstava polimernih materijala je utvrđivanje ponašanja u uvjetima naprezanje-deformacija i naprezanje-deformacija-vrijeme jer se zbog makromolekulske prirode polimernih materijala to svojstvo mijenja s vremenom.[6] Uređaj za ispitivanje je univerzalna kidalica. Ispitno tijelo, epruveta, normiranog oblika (slika 2.12), rasteže se uzduž glavne uzdužne osi konstantnom brzinom dok ne pukne, ili dok sila F ili produljenje, Δl ne dosegnu predodređenu vrijednost. Za vrijeme ispitivanja mjeri se sila koja nastaje pri rastezanju ispitnog tijela, kao i njegovo produljenje, što se prikazuje krivuljom rastezno naprezanje-istezanje, (slika 2.13).



Slika 2.12 Epruveta za rastezno ispitivanje



Slika 2.13 Opći oblik krivulje rastezno naprezanje-istezanje i krivulja s istaknutom rasteznom čvrstoćom (σ_{\max}); 0A-područje proporcionalnosti, 0B-područje elastičnosti, Y-granica popuštanja, DE-područje hladnog razvlačenja, F-kidanje materijala

Krivulja obuhvaća nekoliko karakterističnih područja:

Područje proporcionalnosti (0A) obuhvaća deformaciju koja se u potpunosti podvrgava Hookovom zakonu, tj. naprezanje je proporcionalno istezanju. Granicu proporcionalnosti, tj. naprezanje nakon kojeg omjer naprezanja i istezanja više nije konstantan, teško je procijeniti na krivulji.

Područje elastičnosti (OB) je područje unutar kojega materijal pokazuje elastična svojstva. Prestankom djelovanja vanjske sile koja izaziva deformaciju materijal će se trenutačno vratiti u prvobitno stanje. Granicu elastičnosti eksperimentalno je teško odrediti.

Granica popuštanja (Y) izrazita je točka na krivulji. To je granica nakon koje u procesu deformacije ispitnog tijela naglo opada njegovo naprezanje, nastaju mikronapukline a materijal popušta zbog promjene unutarnje strukture (promjene konformacije te orijentacije makromolekulnih lanaca).

Područje hladnog razvlačenja (DE) predstavlja povećanje istezanja pri gotovo konstantnom naprezanju. Proces je sličan tečenju polimernih taljevina, a kako se javlja pri temperaturi nižoj od staklišta naziva se hladnim razvlačenjem. Hladno razvlačenje posljedica je dvaju procesa. Prvo, kod žilave, amorfne plastike hladno razvlačenje nastaje zbog ekstenzivne orijentacije segmenata i lanaca u smjeru rastezanja epruvete, popraćene značajnim viskoelastičnim tečenjem. Drugo, kod kristalastih polimera s amorfnom fazom iznad staklišta, preuređenje lanaca u području hladnog razvlačenja je kompleksno, a započinje nastajanjem „suženja“. Naime, nakon jednoličnog istezanja, epruveta za nekoliko postotaka umjesto lima na nekom mjestu epruvete dolazi do suženja presjeka. Točnije, na mjestu početka popuštanja (u blizini vrha mikronapukline) dolazi do ekstenzivnog preuređenja polimernih lanaca. Najprije se amorfna područja potpuno izduže a zatim dolazi do klizanja, naginjanja i savijanja lamela. Daljnjom deformacijom lamele pucaju te se orijentiraju u smjeru djelovanja sile formirajući fibrile od izmjenično poredanih blokova kristala i istegnutih amorfnih područja.

U području EF naprezanje se povećava, tj. materijal očvršćuje (zbog orijentacije makromolekula po cijeloj epruveti) do loma. Mehanizam istezanja sličan je onom u prvom dijelu krivulje, ali primijenjen na potpuno orijentiran materijal. Istezanje epruvete iznosi također samo nekoliko postotaka.[12]

Osnovna mehanička svojstva nekog materijala su prekidna čvrstoća i prekidno istezanje, a značajna su za utvrđivanje primjenskih svojstava materijala u određenom području primjene. Čvrstoća je svojstvo koje definira veličinu sile uslijed koje dolazi do kidanja materijala, pojednostavljeno rečeno govori nam koliko je neki materijal čvrst. Razlikujemo vlačnu čvrstoću koja je odraz djelovanja vlačne sile, a kada na polimerni uzorak djeluje tlačna sila govorimo o tlačnoj čvrstoći. Kada na uzorak djeluje vlačna ili tlačna sila, dolazi do deformacije uzorka, a za uzorak kažemo da se istegnuo (deformirao) i tada mjerimo istezanje

ili produljenje. Istezanje je svojstvo materijala da se deformira pod utjecajem djelovanja sile, a definira se kao omjer duljine uzorka u istegnutom i neistegnutom stanju. Množenjem sa sto se pretvara u postotak produljenja uzorka. Mjerenjem deformacije u ovisnosti o naprezanju određuje se testom naprezanje-istezanje. Ovim testom određuje se čvrstoća, istezanje, modul elastičnosti, te žilavost materijala. Modul elastičnosti, E je mjera elastičnosti i definiran je kao omjer naprezanja i istezanja. Izračunava se prema izrazu:

$$E \equiv \frac{\text{vlačno naprezanje}}{\text{produljenje}} = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0} = \frac{FL_0}{A_0\Delta L}$$

Žilavost je svojstvo materijala na lom, a određuje se testom naprezanje-istezanje. Žilavost je stvarna mjera energije koju materijal može apsorbirati prije nego pukne. Također se još određuje test na cijepanje materijala kao i test naprezanje-relaksacija koji određuje brzinu oporavka deformiranog materijala. Sva mehanička svojstva su posljedica djelovanja sile, tj. neke vrste naprezanja kod definirane temperature. Materijal se može ponašati kao krt ili rastezljiv materijal ovisno o temperaturi kojoj je izložen, takav utjecaj temperature bitno utječe na područje uporabe materijala. Sva mehanička svojstva polimernih materijala određuju se brojnim statičkim i dinamičkim metodama, djelovanjem relativno manjih ili većih sila deformacije.[3]

Općenito, deformacije se mogu svrstati u tri skupine:

- savršeno elastične deformacije
- viskoplastične deformacije
- plastične deformacije

Savršeno elastična (Hook-ova) deformacija je trenutačna i obnovljiva (reverzibilna). Deformacija je proporcionalna uloženom naprezanju i ne ovisi o brzini niti o vremenu deformacije. Elastična deformacija je značajka čvrstih tijela. Viskoelastična deformacija je kombinacija elastične deformacije i deformacije tečenja. Obnovljiva je u vremenu. Karakteristična je za viskoelastična tijela, tj. elastična nekapljevita tijela koja imaju unutarnje trenje. Plastična deformacija ili viskozno tečenje trajna je deformacija, a nastaje zbog ireverzibilnog premještanja jedne molekule u odnosu na druge. Prisutna je u kapljevina i čvrstim tvarima, ali se priroda unutarnjih sila razlikuje ovisno o fizičkom i faznom stanju tvari. Viskozno tečenje Newtonovskih kapljevina odvija se po Newtonovom zakonu.

Mehanička svojstva ovise o vrsti primijenjene sile. Tri osnovna, najvažnija tipa sila su: rastezna, pritisna i smična. Također važne, ali puno kompleksnije su: savojna i torzijska sila. Polimeri su viskoelastična tijela te se ovisno o vanjskim uvjetima, temperaturi i naprezanju, mogu se ponašati kao elastična tijela ili viskozne kapljevine. Uz viskoznost u svakom je trenutku prisutna i viskoelastična komponenta deformacije. Viskoelastičnost je tipična za većinu polimernih materijala. Izuzetak su polimeri koji pokazuju samo viskoelastičnu deformaciju ili samo viskozno tečenje. Najvažniji čimbenici koji određuju mehanička svojstva polimera su: prosječna molekularna masa, raspodjela molekularnih masa, stupanj reda kod amorfni polimera i stupanj kristalnosti. Nadalje, mehanička svojstva polimera, koji sadrže različite dodatke, ovisit će uz ostalo i o vrsti dodataka, kompatibilnosti (podnošljivosti) dodataka s polimerom, veličini čestica dodataka, raspodjeli tih čestica, i dr.[12]

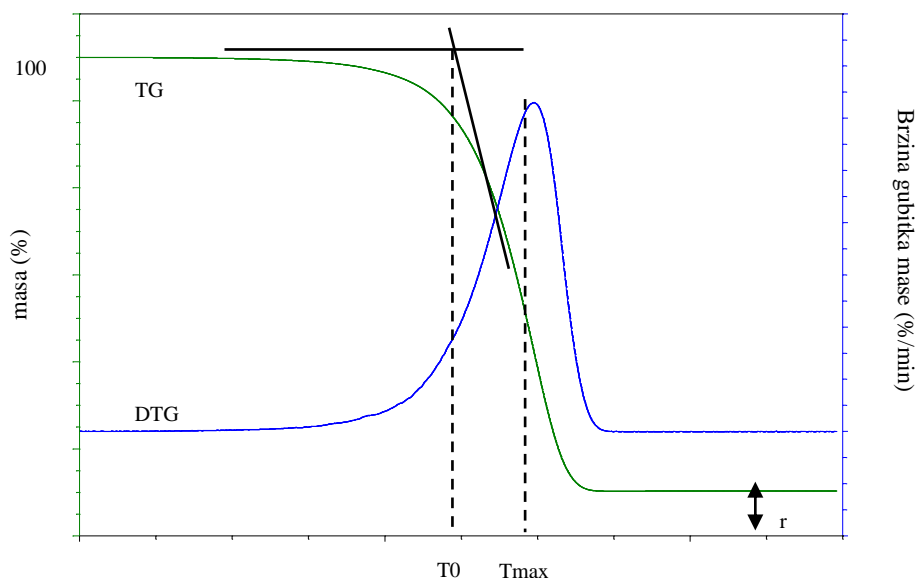
Svojstvo površine polimernih materijala karakteriziraju tvrdoća te trenje i trošenje. Tvrdoća se određuje kao zagrebnna ili utisna tvrdoća. Najstariji kriterij određivanja zagrebne tvrdoće je prema Mohsovoj skali tvrdoće, staroj više od 150 godina koja se još uvijek koristi za klasifikaciju različitih minerala. Korisna je također za usporedbu tvrdoće plastike prema drugim materijalima. Međutim, nije prihvatljiva za usporedbu tvrdoća različitih polimernih materijala jer svi polimeri, uključujući sve plastomere i duromere, imaju tvrdoću u području 2-3 Mohsa. Tvrdoća većine materijala koji dolaze u dodir s plastikom tijekom njena uporabna vijeka veća je od 3 Mohsa. Tvrdoća, H , češće se određuje kao utisna tvrdoća, a uređaj kojim se mjeri je tvrdomjer. Mjeri se dubina prodiranja vrlo tvrdog tijela kuglastog (Brinell test, Rockwell test), piramidalnog (Vickers test) ili drugog oblika u materijal tijekom djelovanja propisane sile. Tvrdoća se izračunava prema izrazu:

$$H = \frac{1}{D\pi} \frac{F}{h}$$

gdje je D promjer kuglice (Brinell), F sila kojom se djeluje (N), h dubina prodiranja tijela (m). Za vrlo mekane materijale, kao što su elastomeri, rabi se Shoreov test. Utisno tijelo je čelična "pisaljka" u obliku okrnjena čunja (Shore A i C) ili zaobljena čunja (Shore D). Pritiskom opruge (djelovanjem sile) utisno tijelo se utiskuje u materijal te se mjeri utisna dubina na skali 0-100.

2.4.2. Termogravimetrijska analiza

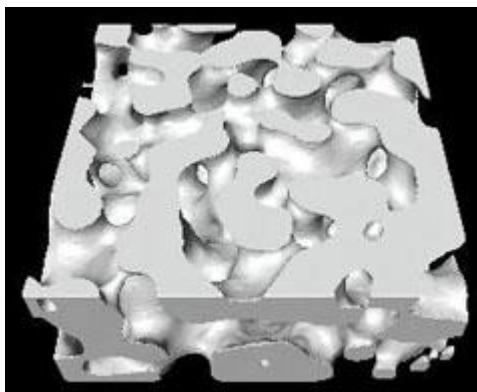
Termogravimetrijska analiza (TGA) toplinska je tehnika kojom se mjeri promjena mase s promjenom temperature. Tijekom mjerenja bilježi se gubitak mase uzorka uslijed toplinske razgradnje materijala. Instrument kojim se mjeri promjena mase uzorka naziva se termogravimetar, a sastoji se od visoko precizne vage i električne pećnice koja precizno mjeri i kontrolira temperaturu, te platinske, aluminijske ili keramičke posudice u koju se postavlja uzorak mase 5-50 mg. Mjerenje se može provoditi u inertoj atmosferi ili oksidirajućoj atmosferi kisika ili zraka, dinamički, programiranom brzinom zagrijavanja ili izotermno ako se uzorak izloži određenoj temperaturi i prate promjene u vremenu. Rezultat dinamičke termogravimetrijske analize je TG krivulja ovisnosti gubitka mase o temperaturi i DTG krivulja ovisnosti brzine gubitka mase uzorka u ovisnosti o temperaturi, kao što je prikazano na slici 2.14. Iz TG krivulja se određuje temperatura početka toplinske razgradnje (T_0) i količina ugljeniziranog ostatka (r) nakon pirolize, dok se iz DTG krivulje može odrediti temperatura maksimalne temperature razgradnje (T_{max}). TGA analiza najčešće se koristi za istraživanje i testiranje organskih i anorganskih materijala, za određivanje sadržaja različitih komponenata višefaznih sustava te je osnova za određivanje kinetike toplinske razgradnje materijala.



Slika 2.14 Određivanje značajki termogravimetrijske analize iz TG i DTG krivulje

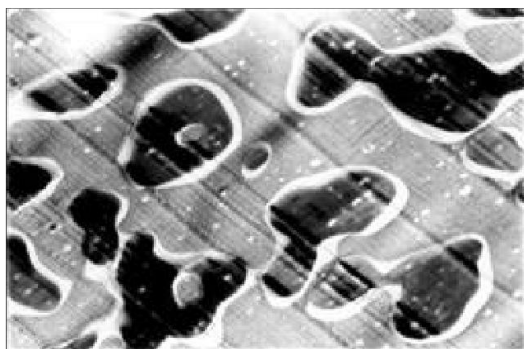
2.4.3. Morfologija polimernih mješavina

Polimeri su međusobno najčešće nemješljivi što podrazumijeva njihovo međusobno razdvajanje, a rezultat su polimerne mješavine engl. *blend* nezadovoljavajućih mehaničkih, a samim time i primjenskih svojstava. Kod potpuno nemješljivih polimera dolazi do njihovog razdvajanja i nastaje heterogen materijal na makroskopskom nivou, okom vidljiv. Stoga svojstva polimernih mješavina ovise o stupnju mješljivosti i kompatibilnosti polimera od koji se sastoji mješavina. Razlikujemo tri tipa polimernih mješavina; mješljive, djelomično mješljive i nemješljive. Mješljive polimerne mješavine nastaju miješanjem dvaju polimera na molekularnom nivou što znači da dolazi do miješanja i ispreplitanja molekula jednog polimera s molekulama drugog polimera i pritom nastaje jednofazni homogeni sustav. Osnovni uvjet mješljivosti je negativna Gibbs-ova slobodna energija miješanja (ΔG_{mix}). Djelomično mješljive polimerne mješavine nastaju miješanjem dvaju djelomično mješljivih polimera (polimeri su kompatibilni) pri čemu nastaje dvofazni sustav heterogen na molekulskom i nadmolekulskom nivou, a homogen na makroskopskom nivou. Kompatibilnost podrazumijeva dobro međusobno povezivanje dviju faza uspostavljanjem sekundarnih veza, tj. interakcija što ima za posljedicu dobra mehanička svojstva takvog višefaznog sustava. Nemješljive polimerne mješavine nastaju miješanjem dvaju u potpunosti nemješljivih polimera, a nastali dvofazni sustav je heterogen na molekulskom, nadmolekulskom i makroskopskom nivou. Takva polimerna mješavina je nezadovoljavajućih mehaničkih svojstava. Nemješljive polimerne mješavine mogu postati djelomično mješljive dodatkom kompatibilizatora čija je uloga da uspostavi interakcije s oba polimera, tj. s obje polimerne faze u mješavini, nastaju polimerne mješavine zadovoljavajućih mehaničkih svojstava. Na donjoj slici (slika 2.16) može se vidjeti morfologija polimerne mješavine (blenda) ovisno o koncentraciji pojedinih polimera. Polimer koji je prisutan u mješavini u nižoj koncentraciji obično čini disperznu fazu (domene) slika a) i c), a polimer prisutan u većoj koncentraciji čini kontinuiranu fazu odnosno matricu. Kad su polimeri prisutni u približno istoj koncentraciji, tj. u omjeru 1:1 tada nastaje kokontinuirana morfologija (slika 2.15).



Slika 2.15 Morfologija polimerne mješavine ovisno o koncentraciji pojedinih polimera

Na slici 2.16 (mikrografu) vidljiva je morfologija polimerne mješavine dvaju polimera pripremljena s dodatkom kompatibilizatora. Kao kompatibilizator najčešće se upotrebljava: neki treći polimer, kopolimer ili cijepljeni graft kopolimer (graft kopolimer) čija je uloga povezivanje dvaju različitih faza, slično kao ljepilo.



Slika 2.16 Morfologija polimerne mješavine ovisno o koncentraciji pojedinih polimera

Posljedica takvog povezivanja dvaju nemješljivih polimera je nastajanje fine morfologije pri čemu je jedna faza fino jednoliko dispergirana u drugoj polimernoj fazi. Takvo međufazno smanjene napetosti utječu na nastajanje stabilne morfologije blenda i takva polimerna mješavina ima zadovoljavajuća primjenska svojstva. Polimerne mješavine se pripremaju prvenstveno zato što im se svojstva mijenjaju dodatkom već vrlo male koncentracije drugog polimera i znatno su drukčija od polaznih polimera pa se na taj način mogu dobiti potpuno novi materijali. Ukoliko se u polimer ili polimernu mješavinu dodaju punila ili vlakna nastaje polimerni kompozit kojem svojstva također ovise o kompatibilnosti komponenta, ali isto tako dobivaju se materijali u potpunosti novih iznimnih svojstava. Mješljivost polimera kod

polimernog otpada od iznimne je važnosti, budući da gotovi proizvodi nastali od polimernih materijala gotovo uvijek se sastoje od više vrste polimera. Stoga je iznimno važan postupak prikupljanja polimernog otpada nakon upotrebe, tj. nakon odlaganja za kvalitetno recikliranje. Najkvalitetnije recikliranje se postiže ukoliko je polimerni otpad homogen (sastoji se od jedne vrste polimera) pa je potrebno provesti postupak razdvajanja već tijekom postupka prikupljanja. Kako je vidljivo kod polimernih mješavina već i vrlo mala količina drugog polimera može uzrokovati značajno narušavanje svojstava pa onda i mogućnost primjene.[1]

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) s ubrzivačima:

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 UZORAKA

Svi ispitivani uzorci su pripremljeni miješanjem komponenti navedenih u tablicama 3.1-3. Smjese su homogenizirane u mikseru nakon čega su vulkanizirane te su dobivene ploče dimenzija (24x24x0,25) cm. Uzorci su se vulkanizirali pri atmosferskom tlakom, na temperaturi od 180 °C, u vremenu od 10 minuta. Pripremljene su 3 serije uzoraka, pri čemu su prva i druga serija sadržavale iste količine i istu vrstu EPDM reciklata, a razlikuju se s obzirom na udio umreživača.

Tablica 3.1 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
umreživač	18	18	18	18

Tablica 3.2 Sastav smjesa 2. serije 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
umreživač	22	22	22	22

Treća serija uzoraka sadržavala je miješani reciklat koji se sastoji od različitih vrsta guma (EPDM, CR, NR), za razliku od prve i druge koje su sadržavale samo EPDM reciklat.

Tablica 3.3 Sastav smjesa 3. serije 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
umreživač	22	22	22	22

Postupak termo-oksidativno starenje

Na ovako pripremljenim uzorcima ispitano je toplinsko starenje. Nakon vulkanizacije uzorci su podvrgnuti termo-oksidativnom starenju u sušioniku (Emmert 100 Universal Bench Top Lab Oven) s kontinuiranim protokom zraka, u trajanju od 3 i 7 dana u struji vrućeg zraka temperature 100 °C. Uzorci su karakterizirani prije i nakon starenja.

3.3. KARAKTERIZACIJA UZORAKA

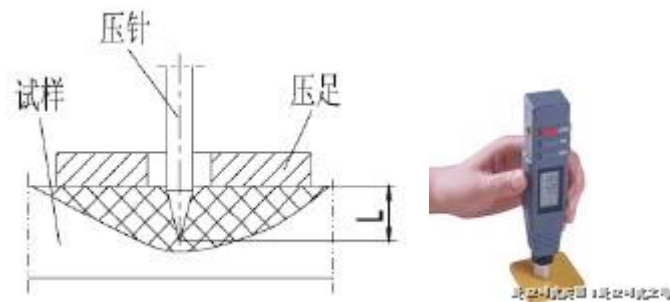
3.3.1. Mehanička svojstva

Prekidna čvrstoća (δ) i prekidno istezanje (ϵ) ispitivanih uzoraka određena su prema normama ISO 527-1 i ISO 527-2. Ispitne epruvete dobivene su izrezivanjem iz vulkaniziranih ploča a dimenzije su prikazane na slici 2.12. Mjerenja su provedena na univerzalnoj mehaničkoj kidalici Zwick UTM 1445. Udaljenost hvataljki bila je 30 mm, a brzina kidanja 400 mm/min. Uzorci su kondicionirani 24 sata pri 23 °C uz 50 %-tnu relativnu vlažnost. Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti pet mjerenja.



Slika 3.1 Univerzalna kidalica, metoda naprezanje-istezanje

Tvrdoća uzoraka određena je durometrom, standardni model za mjerenje tvrdoće prema Shore-u za gume, prema normama ISO 868, ISO 7619. Rezultati su izraženi kao prosjek tri mjerenja.



Slika 3.2 Durometar

3.3.2. Termogravimetrijska analiza

Toplinska postojanost uzoraka određena je termogravimetrijskom analizom (TGA) na instrumentu TA Instruments Q500, slika 3.3. Masa uzoraka je bila cca 15 mg, a mjerenje je provedeno u inertnoj atmosferi dušika uz protok od 100 ml/min pri brzini zagrijavanja 10 °C/min, u temperaturnom području od 25 do 600 °C. Uzorcima su određene temperature početka razgradnje T_{95} , temperature maksimalne brzine razgradnje T_{max} i ostatak na 600 °C.



Slika 3.3 Termogravimetar *TA Instruments Q500*

3.3.3. SEM analiza

Ispitivanje morfologije istraživanih uzoraka provedeno je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) Tescan VEGA 3 SEM na 10 kV (Slika 3.4). Uzorci za snimanje su pripremljeni tako da se na lomnu površinu nanosio sloj Pd/Pt napanjanjem u plazmi. Lomne površine uzoraka su snimane s ciljem utvrđivanja dispergiranosti, tj. raspodijeljenosti gumenog reciklata u EPDM-u.



Slika 3.4 Pretražni elektronski mikroskop

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. REZULTATI I RASPRAVA MEHANIČKIH SVOJSTAVA

4.1.1. Utjecaj udjela reciklirane gume na mehanička svojstva

Iz literature[13] je poznato da veliki udio reciklirane gume kao punila omekšava gumu tj. ponaša se kao da je dodan plastifikator. Uobičajeno dolazi do povećanja istezljivosti dok se čvrstoća i tvrdoća smanjuju. Međutim ukoliko dispergiranost reciklata nije dobra može doći do odstupanja od ovakvog ponašanja, što je dispergiranost lošija to su i mehanička svojstva slabija. U slučaju homogene dispergiranosti reciklata EPDM-a dodatkom manje količine (do 10 %) moguće je zadržati dobra svojstva, koja značajnije ne odstupaju od svojstva osnovne smjese. Na mehanička svojstva može se utjecati i dodatkom punila, a u tom slučaju potrebno je optimirati udio umrežavala i punila da se umanje negativni efekti (velika promjena svojstava u odnosu na primarnu smjesu) dodanog reciklata.

U tablici 4.1 su prikazane vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i tvrdoće svih uzoraka prije nego su podvrgnuti toplinskom starenju.

Tablica 4.1 Prekidna čvrstoća (σ), prekidno istezanje (ϵ) i tvrdoća po shoru (H) za sve tri serije uzoraka

		σ [N/mm ²]		ϵ [%]		H [ShA]
1.serija	EP-R0	9,8		1256		47
	EP-R50	8,5	↓13%	1007	↓20%	47
	EP-R100	8,0	↓18%	1037	↓18%	47
	EP-R150	8,5	↓13%	974	↓22%	47
2.serija	EP-R0	10,1		1167		48
	EP-R50	9,0	↓11%	1032	↓12%	48
	EP-R100	8,9	↓12%	986	↓16%	49
	EP-R150	8,3	↓18%	891	↓24%	49
3.serija	EP-R0	10,1		1167		48
	EP-R25	6,5	↓36%	965	↓17%	48
	EP-R50	4,9	↓51%	839	↓28%	48
	EP-R100	3,5	↓65%	677	↓42%	49

Vidljivo je da povećanjem udjela reciklata dolazi do pogoršanja mehaničkih svojstava jer se time smanjuje udio umrežene gume, a u uzorcima sa 150 phr reciklata njegov udio veći je od udjela umrežene gume koja čini osnovnu strukturu vulkanizirane gume. Utjecaj umrežene strukture na svojstva vidi se kad se usporede uzorci serije 1 i 2 budući da je serija dva jače umrežena, ima veću gustoću umreženja. Ako je umreženje stabilnije, bliže optimalnom, udio reciklata ima manji utjecaj na smanjenja svojstava, kao što je to slučaj u serija 2. Iz rezultata je također vidljivo da se uzorci sa 150 phr ponašaju znatno drukčije od ostalih uzoraka iz pojedine serije, jer su tim uzorcima čvrstoća i istežljivost znatno niži.

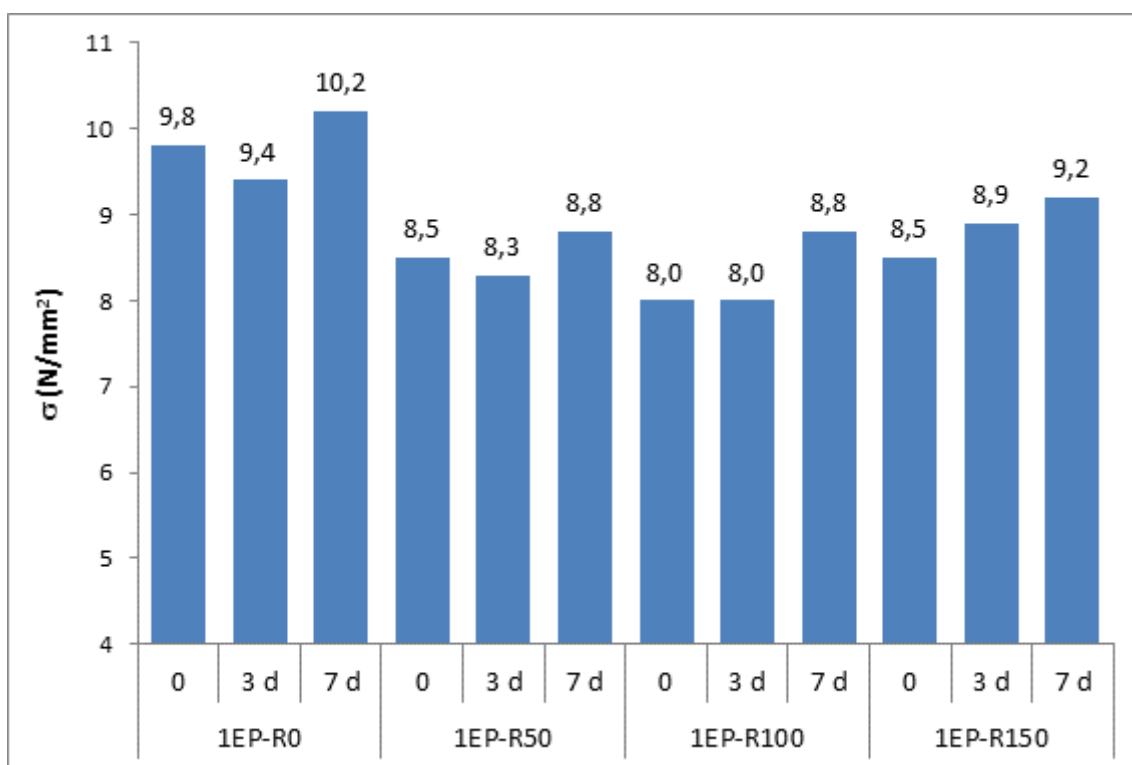
Usporedbom svojstava serije 2 i 3 vidljiv je utjecaj homogenog i heterogenog reciklata na svojstva. Tako se vidi da su svojstva uzoraka serije 3 s heterogenim reciklatom značajno snižena u odnosu na uzorke s homogenim reciklatom. Kod uzorka 3EP-R100 prekidna čvrstoća je smanjena za 65%, dok je kod uzorka iz druge serije s istim udjelom reciklata ona smanjena za samo 12%. Isto vrijedi i za prekidno istežanje koje je kod navedenog uzorka smanjeno za 42% dok je kod uzorka 2EP-R100 ono manje za 16% u usporedbi s gumom koja ne sadrži reciklat.

Takvo sniženje svojstava može se objasniti relativno lošom mješljivošću reciklata i EPDM matrice, što znači da reciklat nije dobro dispergirano.[14]

Tvrdoća u sve 3 serije uzoraka se ne mijenja s povećanim udjelom reciklata. Može se samo primijetiti da je ona nešto malo veća kod 2. i 3. serije uzoraka te iznosi 48-49 ShA dok svi uzorci 1. serije imaju tvrdoću 47 ShA. Ta razlika je posljedica većeg udjela umrežavala u 2. i 3. seriji zbog čega je njihova umreženost veća što za posljedicu ima povećanje tvrdoće.

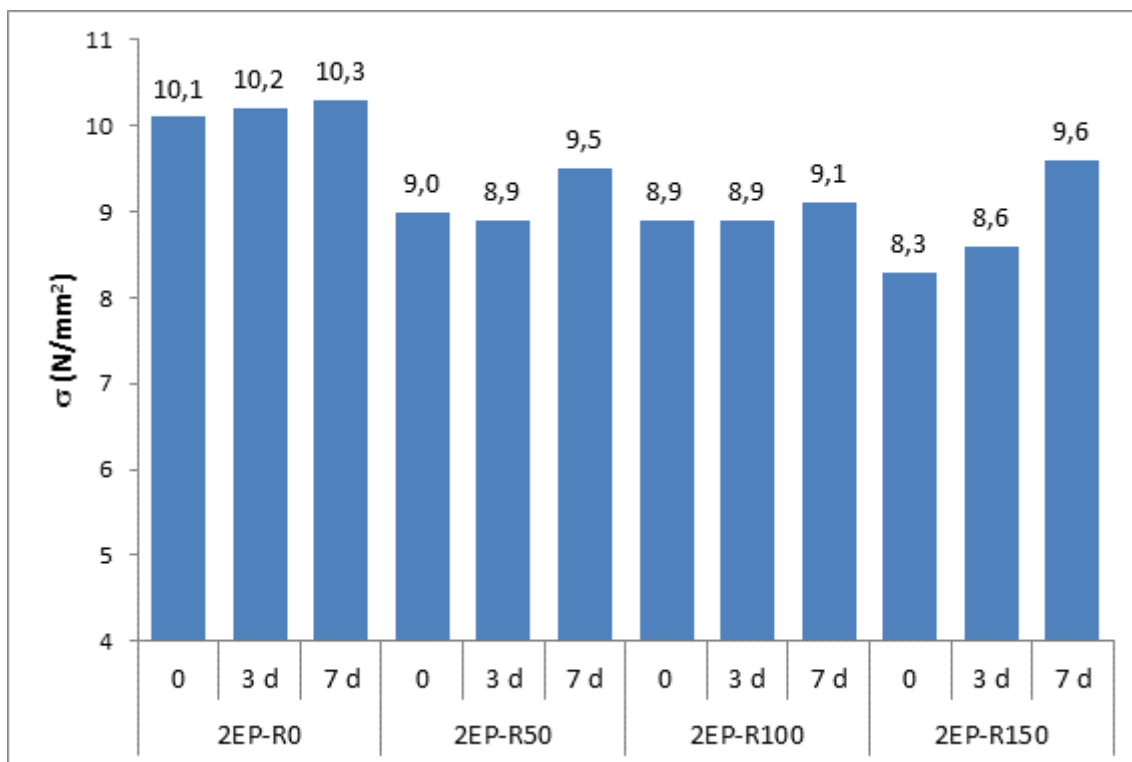
4.1.2. Utjecaj povišene temperature na mehanička svojstva

Na slikama 4.1-4.3 prikazani su rezultati prekidne čvrstoće ispitivanih uzoraka nakon 3 i nakon 7 dana starenja na temperaturi od 100 °C. Kod sve tri serije uzoraka vidljivo je da prekidna čvrstoća raste starenjem što upućuje na to da dolazi do daljnjeg umrežavanja. To znači da je relativno dosta sumpora zaostalo, odnosno da je sumpor u čvoru umreženja prisutan kao polisulfid. Naime, u čvoru umreženja može biti 1 – 8 atoma sumpora, a ako je više sumpornih atoma u umreženju nastaju polisulfidna umreženja. S porastom temperature dolazi do smanjenja broja sumpornih atoma u pojedinim čvorovima umreženja te polisulfidna umreženja prelaze u mono- i disulfidna umreženja. Sumporni atomi se lako odcjepljuju budući da su lako reaktivni i stvaraju nova umreženja što za posljedicu ima povećanje gustoće umreženja, a onda i povećanje čvrstoće i smanjenje istezljivosti. U slučaju kad dolazi do starenja gume zbog povećanja temperature dolazi do razgradnje kemijskih veza u molekuli kaučuka te se to odražava kao smanjenje gustoće umreženja, odnosno dolazi do smanjenja čvrstoće i povećanja istezljivosti.

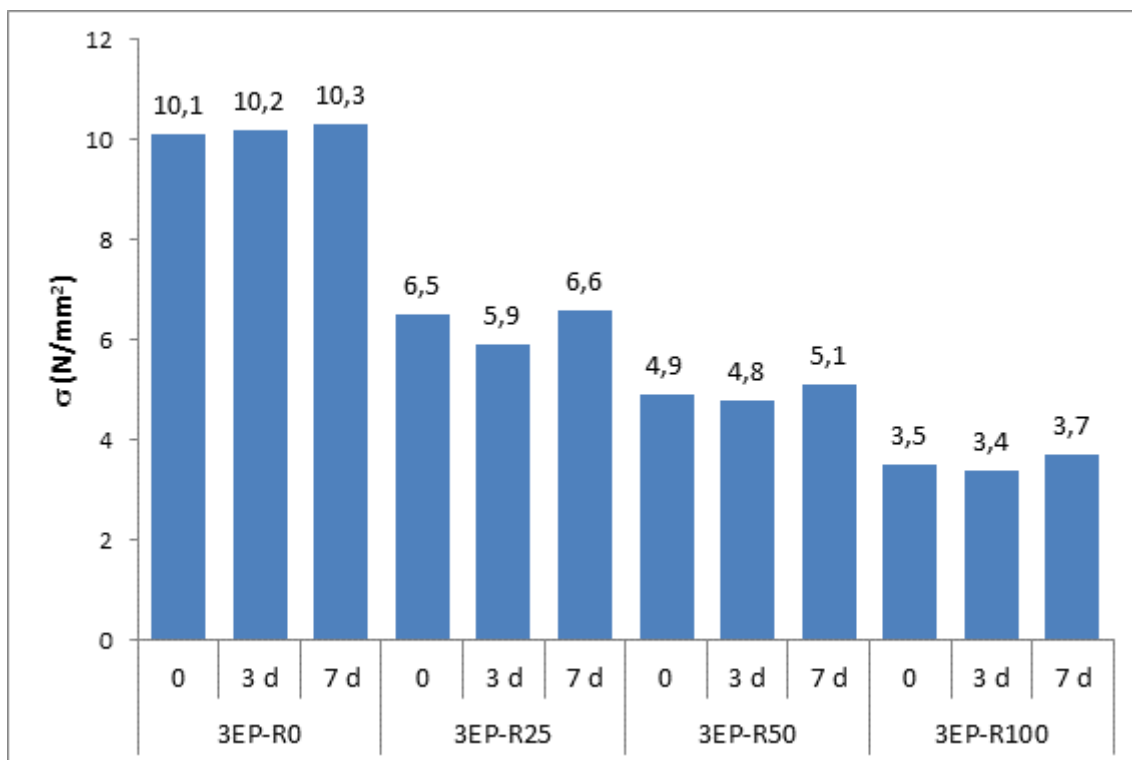


Slika 4.1 Prekidna čvrstoća (σ) 1. serije ispitivanih uzoraka nakon 3 i 7 dana starenja u vrućem zraku na 100 °C

Međutim u ovom slučaju više do izražaja dolazi naknadno umreženje nego efekt termo- oksidativne degradacije gume jer prekidna čvrstoća raste iako se prvo nakon 3 dana starenja može uočiti blagi pad prekidne čvrstoće nakon čega ona ponovo počne rasti.



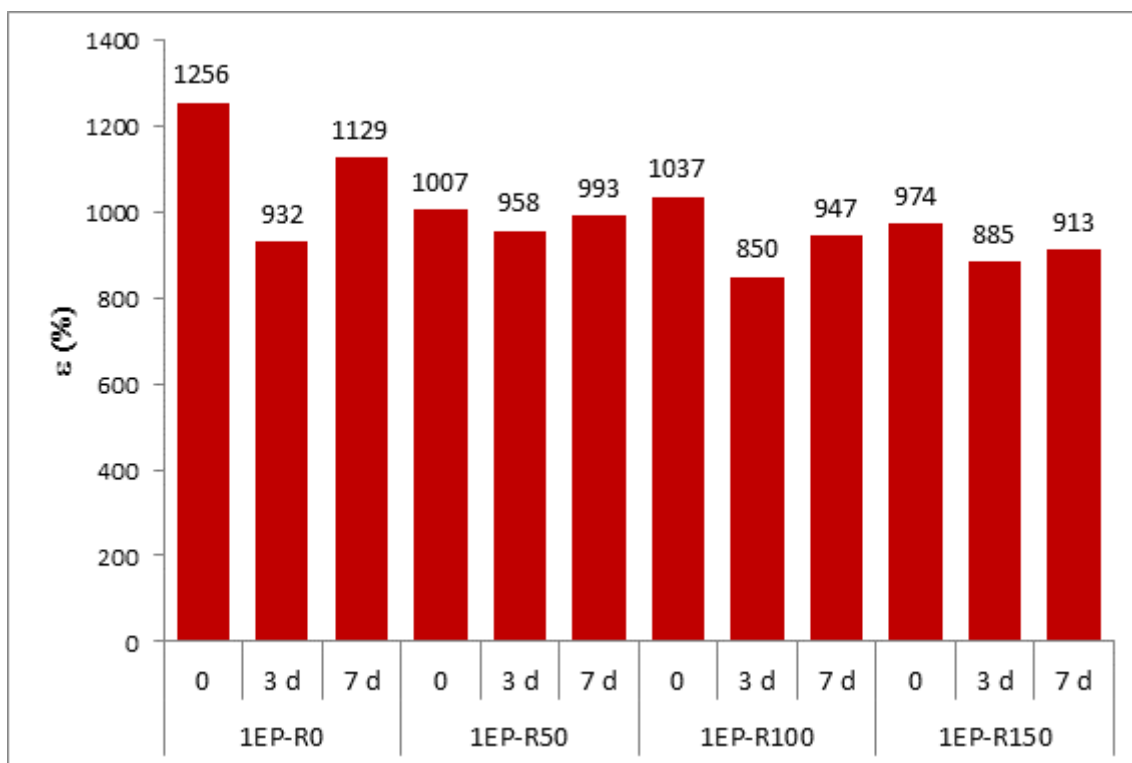
Slika 4.2 Prekidna čvrstoća (σ) 2.serije ispitivanih uzoraka nakon 3 i 7 dana starenja u vrućem zraku na 100 °C



Slika 4.3 Prekidna čvrstoća (σ) 3. serije ispitivanih uzoraka nakon 3 i 7 dana starenja u vrućem zraku na 100 °C

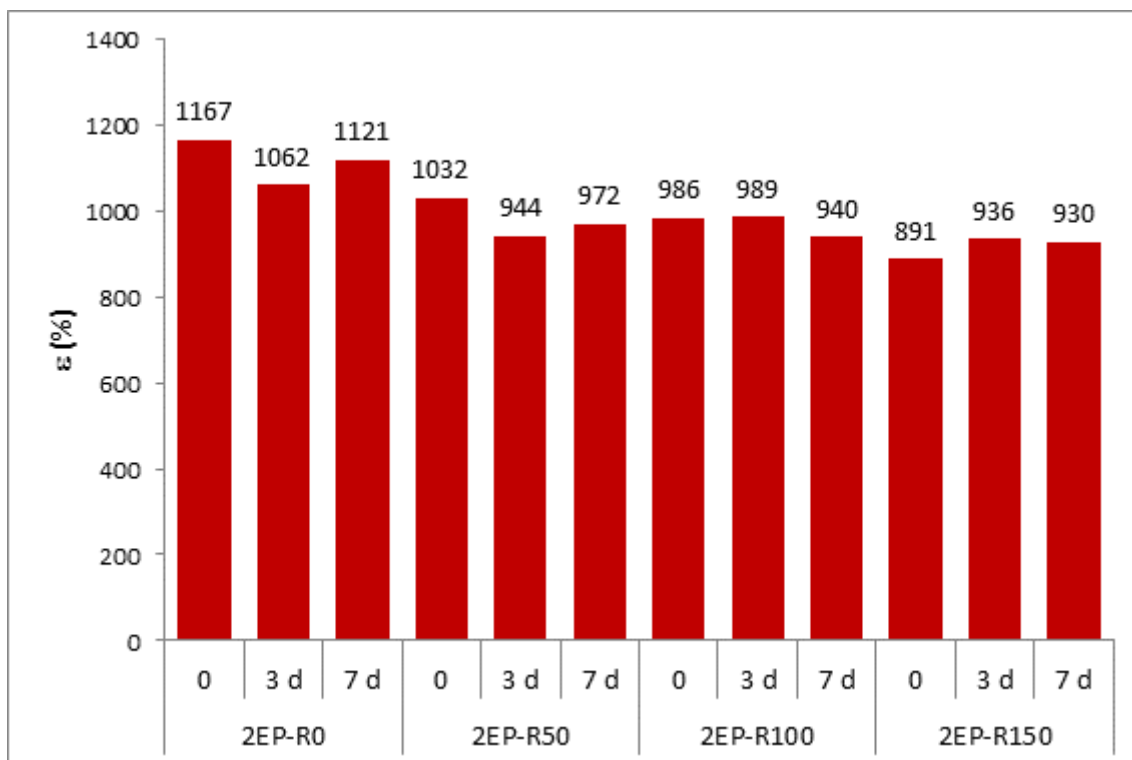
Pri tome kod 1. i 2. serije uzoraka udio reciklata nema veliku ulogu jer je povećanje kod svih uzoraka u rasponu od 5 do 10%. Kod 3. serije (slika 4.3) pripremljene s heterogenim reciklatom također je vidljiv porast prekidne čvrstoće, međutim on nije tako izražen kao kod prve dvije i iznosi manje od 5%.

Na slikama 4.4 – 4.6 prikazane su vrijednosti prekidnog istezanja ispitivanih uzoraka EPDM gume nakon 3 i 7 dana termo-oksidativnog starenja na 100 °C.



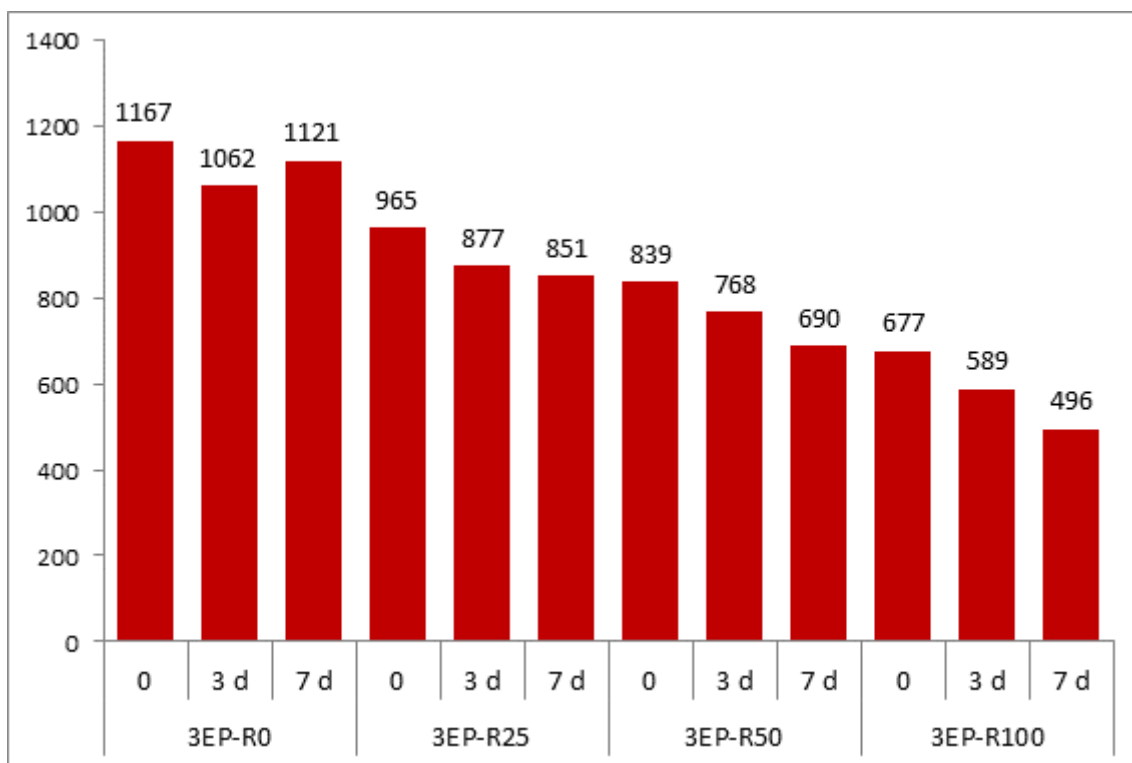
Slika 4.4 Prekidno istežanje (ϵ) 1. serije ispitivanih uzoraka nakon 3 i 7 dana starenja u vrućem zraku na 100 °C

Za prvu seriju uzoraka prikazanu na slici 4.4 vidljivo je da prekidna čvrstoća pada nakon 3 dana starenja, nakon čega dolazi do ponovnog porasta nakon 7 dana. Tako primjerice za gumu bez reciklata (1EP-R0) prekidno istežanje padne s 1256 % na 932 % (pad od oko 25 %) nakon čega ponovo poraste na 1129% a sličan trend je primjetan i kod ostalih uzoraka prve serije samo nije toliko izražen. Pad prekidnog istežanja nakon 7 dana starenja je do maksimalno 10 % za sve uzorke. Kod uzoraka druge serije, koja sadrži veći udio umrežavala, vidljivo je da starenje ima još manji utjecaj na prekidno istežanje koje se nakon 7 dana smanjilo za maksimalno 5 % a za uzorak s najvećim udjelom reciklata ono je čak i blago poraslo s 891 na 930 %.



Slika 4.5 Prekidno istežanje (ϵ) 2.serije ispitivanih uzoraka nakon 3 i 7 dana starenja u vrućem zraku na 100 °C

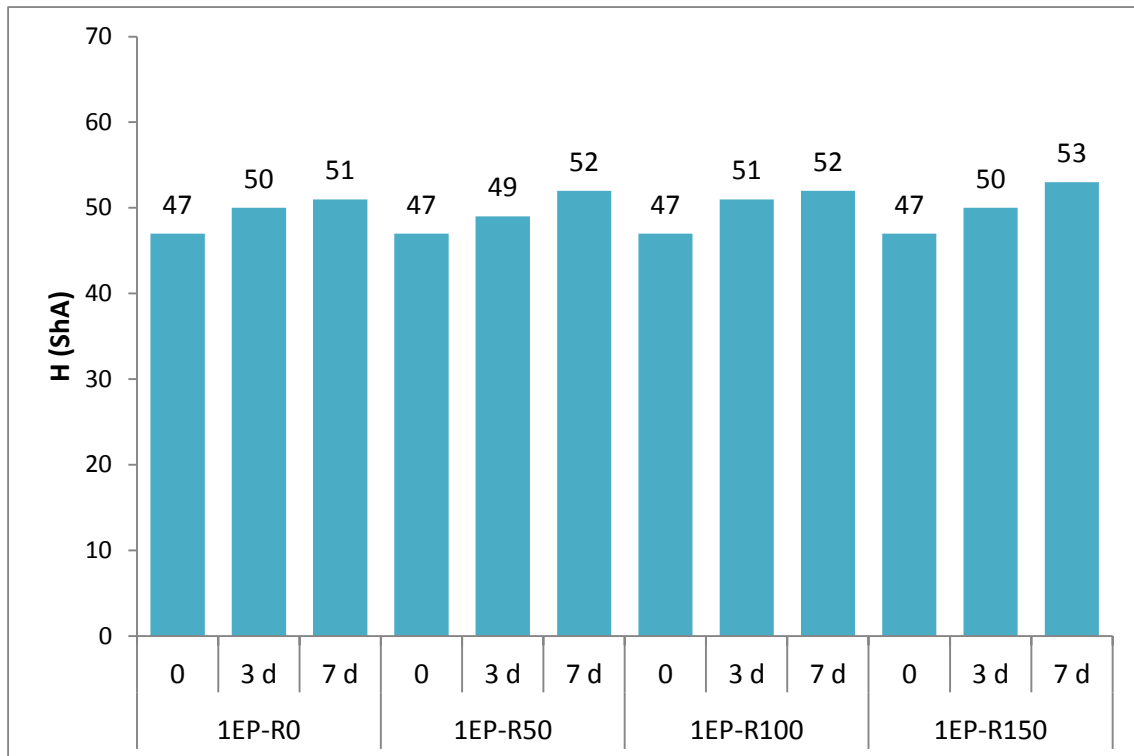
Kod treće serije uzoraka, s miješanim reciklatom, primjetno je nešto drugačije ponašanje. Tako kod svih uzoraka prekidno istežanje kontinuirano pada s porastom dužine starenja i taj pad je jači što uzorak sadrži veći udio reciklata. Tako je kod uzorka 3EP-R25 prekidno istežanje smanjeno za 12 % nakon 7 dana starenja, za uzorak 3EP-R50 za 18 %, a za uzorak 3EP-R100 za 27 %.



Slika 4.6 Prekidno istežanje (ϵ) 3. serije ispitivanih uzoraka nakon 3 i 7 dana starenja u vrućem zraku na 100 °C

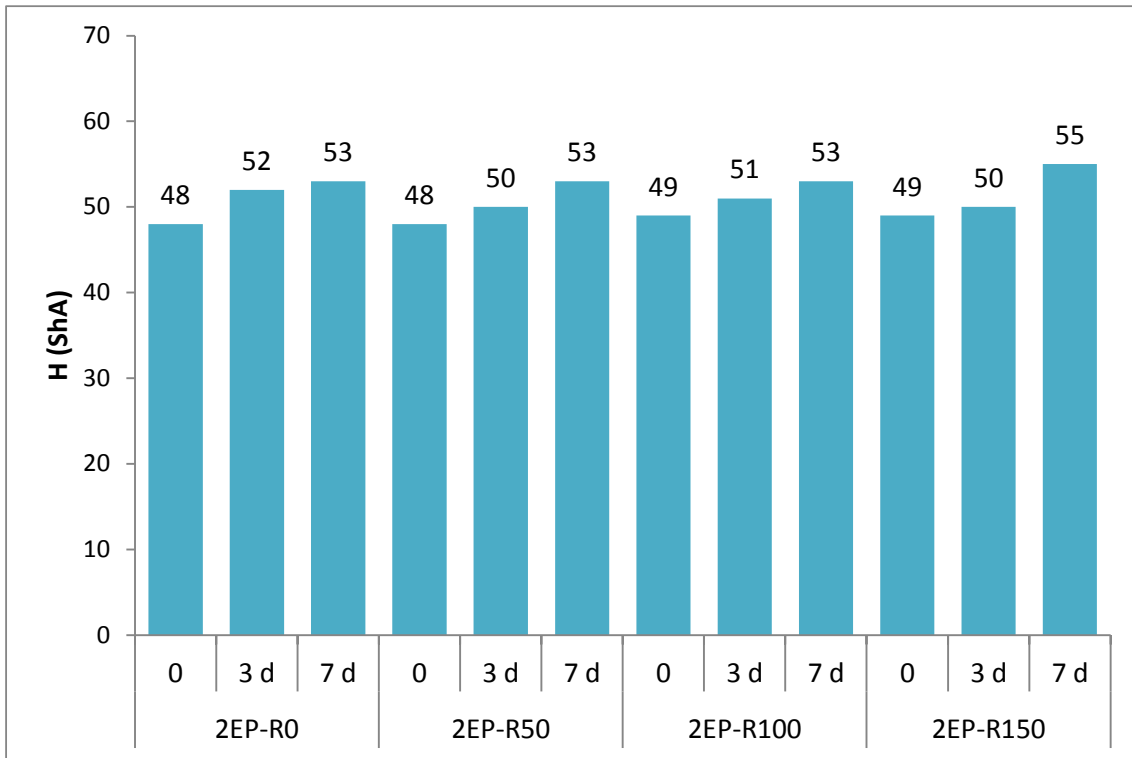
Iz rezultata rasteznih svojstava vidljiv je različit utjecaj termo-oksidativnog starenja na homogenog EPDM reciklata i heterogenog reciklata različitih vrsta guma. Kod uzoraka prve dvije serije koji sadrže homogeni reciklat vidljivo je da starenje nema značajnog utjecaja na slabljenje svojstava, čak dolazi i do povećanja prekidne čvrstoće uslijed naknadnog umrežavanja, dok je pad prekidnog istežanja do najviše 10 %. S druge strane kod uzoraka treće serije koji sadrže heterogeni reciklat prekidna čvrstoća tek blago raste, dok je kod prekidnog istežanja primjetan veći pad.

Na slikama 4.7-4.9 prikazani su rezultati ispitivanja tvrdoće uzoraka podvrgnutih termooksidativnom starenju 3 i 7 dana. Vidljivo je da kod sve 3 serije ispitivanih uzoraka tvrdoća raste s duljinom starenja što je u skladu s literaturom[15,16] zbog naknadnog umrežavanja.

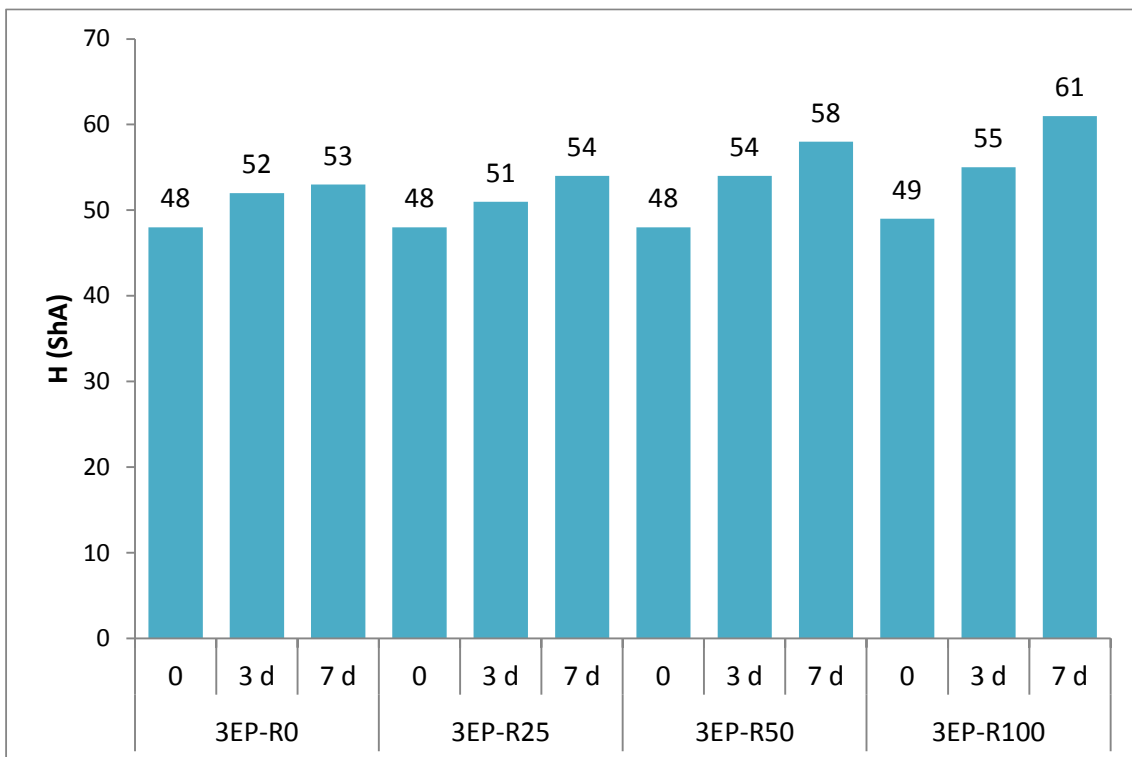


Slika 4.7 Tvrdoća H [ShA] 1.serijskih ispitivanih uzoraka nakon 3 i 7 dana starenja u vrućem zraku na 100 °C

Vidljivo je da je najveći porast tvrdoće zabilježen kod uzoraka koji sadrže najveći udio reciklata pa tako uzorak 1EP-R150 ima tvrdoću 53 ShA dok 1EP-R0 ima 51 ShA nakon 7 dana starenja. Isto je vidljivo i kod uzoraka druge serije gdje uzorak sa 150 phr reciklata ima tvrdoću 55 ShA, dok uzorak koji ne sadrži reciklirani EPDM ima tvrdoću 53 ShA. Porast tvrdoće je posebno izražen kod uzoraka treće serije koja sadrži miješani gumeni reciklat. Tako su uzorci koji sadrže najviše reciklata (3EP-R50 i 3EP-R100) zabilježili tvrdoću od 58 i 61 ShA što je najveća vrijednost od svih ispitivanih uzoraka.



Slika 4.8 Tvrdoća H [ShA] 2.serije ispitivanih uzoraka nakon 3 i 7 dana starenja u vrućem zraku na 100 °C



Slika 4.9 Tvrdoća H [ShA] 3.serije ispitivanih uzoraka nakon 3 i 7 dana starenja u vrućem zraku na 100 °C

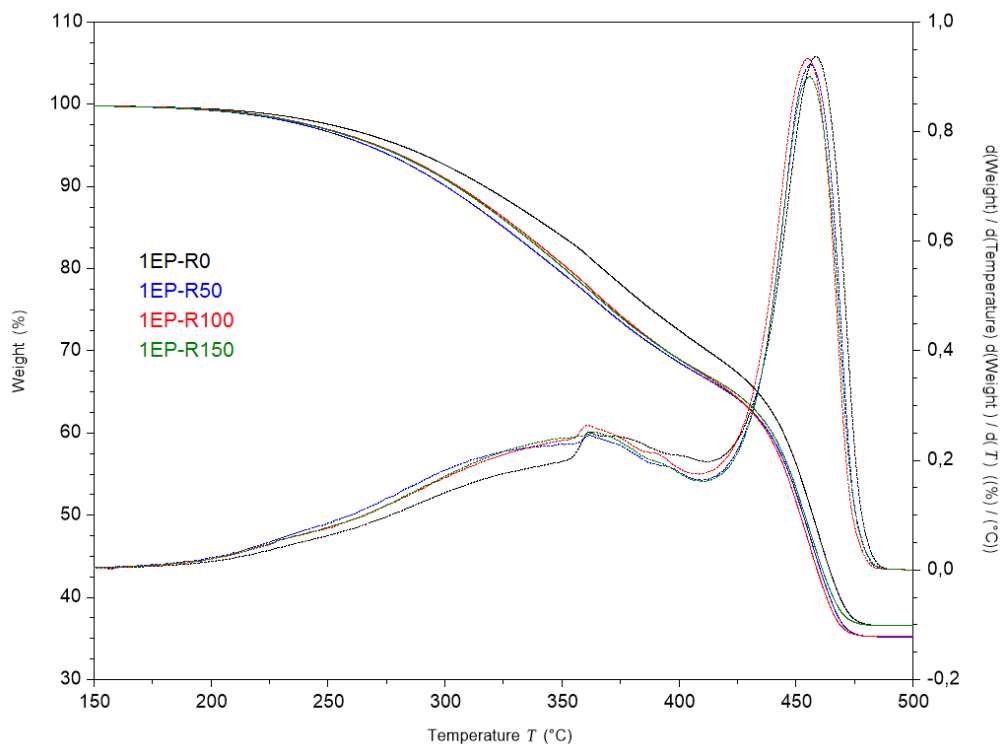
4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Rezultati termogravimetrijske analize ispitivanih uzoraka prikazani su na slikama 4.10-4.12 i tablicama 4.2-4.4. Na slikama su prikazane krivulje gubitka mase s promjenom temperature (TG krivulje) i krivulje brzine gubitka mase s promjenom temperature (DTG krivulje). U tablicama su navedene vrijednosti T_{95} (temperatura početka razgradnje tj. temperature na kojoj je preostalo 95 % početne mase uzorka), T_{max1} i T_{max2} (temperature kod maksimalne brzine razgradnje) te r_{600} (ugljenizirani ostatak na 600 °C). Iz izgleda TG i dTG krivulja vidljivo je da kod svih uzoraka dolazi do razgradnje u dva stupnja. Na to ukazuje oblik krivulja gdje TG krivulja u svom prvom dijelu razgradnje ima blagi pad, a dTG krivulja pokazuje manji maksimum, nakon čega slijedi strmiji pad TG krivulje tj. veći maksimum DTG krivulja. Na kraju procesa razgradnje zaostaje cca 35 % smjese što odgovara udjelu punila čađe i ZnO. Razlika u toplinskoj postojanosti s obzirom na sastav smjese, odnosno udio reciklata najbolje je vidljiv iz razlika temperature početka razgradnje, T_{95} .

Tablica 4.2 Vrijednosti temperatura početka razgradnje (T_{95}), temperature kod maksimalne brzine razgradnje (T_{max1} i T_{max2}) te ugljenizirani ostatak (r_{600}) za 1. seriju ispitivanih uzoraka

	T_{95} [°C]	T_{max1} [°C]	T_{max2} [°C]	r_{600} [%]
1EP-R0	281,0	361,9	458,4	36,5
1EP-R50	266,8	361,8	456,1	35,2
1EP-R100	271,2	361,0	454,9	35,2
1EP-R150	270,4	363,6	455,8	36,5

Najnižu toplinsku postojanost u 1.seriji pokazuju uzorci s najvećim udjelom reciklata i obrnuto najvišu postojanost pokazuju uzorci bez sadržaja reciklata. Tako primjerice uzorak koji ne sadrži reciklat, 1EP-R0 ima 10-15 °C viši T_{95} nego uzorci koji sadrže reciklat. Isto tako taj uzorak ima za 3-4 °C viši T_{max2} . To se objašnjava time što umrežena guma ima složenu strukturu za koju je potrebna veća energija za razgradnju pa kako se u smjesi povećava udio reciklata istovremeno se smanjuje udio umreženog kaučuka, a time se smanjuje i toplinska postojanost.

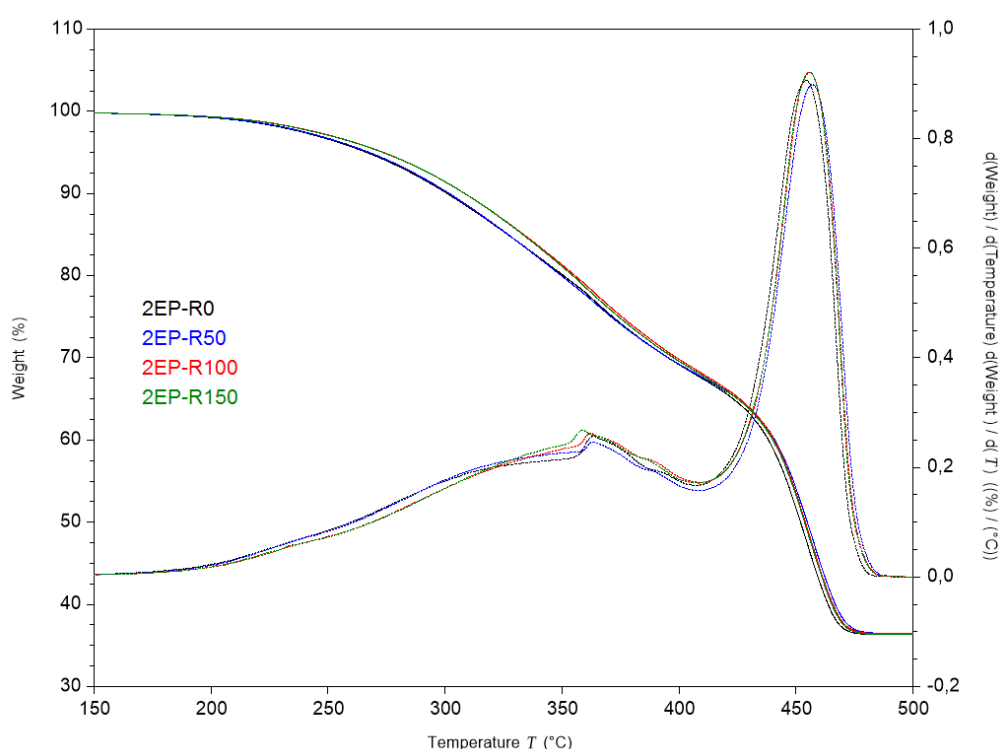


Slika 4.10 TG i DTG krivulje 1. serije ispitivanih uzoraka

Kod druge serije uzoraka koji su jače umreženi zbog većeg udjela umrežavala vidljivo je da nema značajnih razlika među TGA krivuljama i karakterističnih vrijednosti dobivenih iz njih. Početak razgradnje (T_{95}) se pomiče ka 3-4 °C višim temperatura, dok se maksimum prvog razgradnog stupnja (T_{max1}) pomiče ka 3-4 °C nižim temperaturama kako se povećava udio reciklata. Usporedba uzoraka prve i druge serije bez reciklata (1EP-R0 i 2EP-R0) pokazuje da iako je 2EP-R0 jače umrežen, njegova razgradnja počinje na 11 °C nižim temperaturama (281,0 i 269,4 °C) ali se prvi maksimum brzine razgradnje postiže na nešto višoj temperaturi (361,9 °C i 364,8 °C).

Tablica 4.3 Vrijednosti temperatura početka razgradnje (T_{95}), temperature kod maksimalne brzine razgradnje (T_{max1} i T_{max2}) te ugljenizirani ostatak (r_{600}) za 2. seriju ispitivanih uzoraka

	T_{95} [°C]	T_{max1} [°C]	T_{max2} [°C]	r_{600} [%]
2EP-R0	269,4	364,8	458,3	36,5
2EP-R50	267,7	363,6	456,9	36,5
2EP-R100	273,7	362,3	455,9	36,4
2EP-R150	273,5	358,9	455,8	36,3

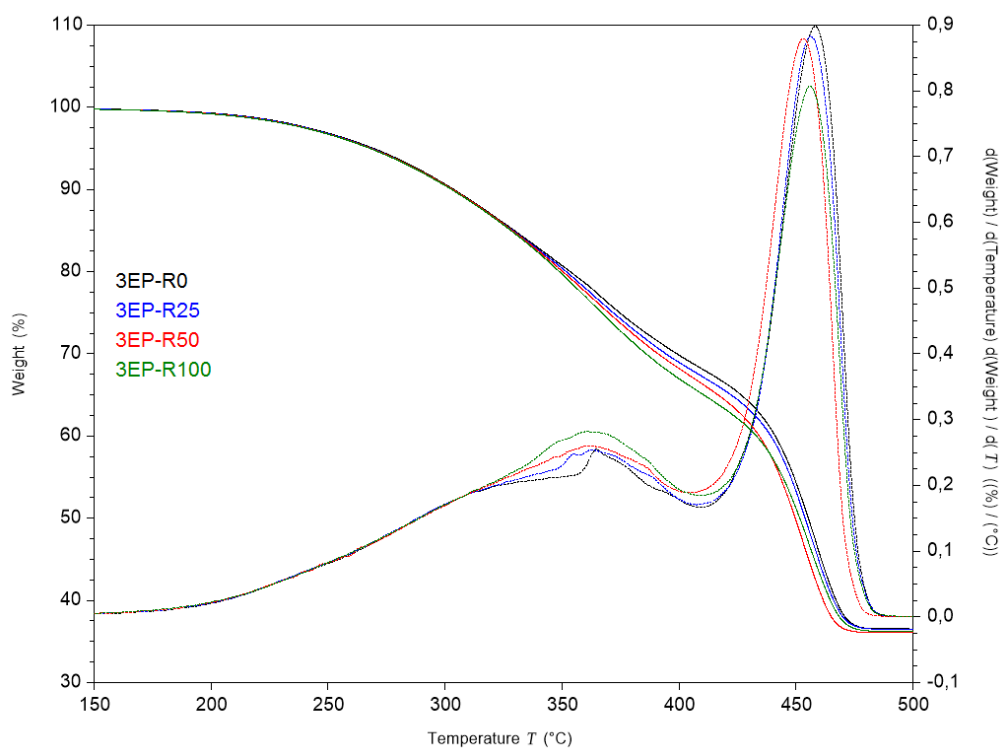


Slika 4.11 TG i DTG krivulje 2. serije ispitivanih uzoraka

Kod treće serije uzoraka sve TG i DTG krivulje su identične do cca 15-20 % razgradnje uzoraka nakon čega je vidljivo da što je veći udio heterogenog reciklata toplinska stabilnost je sve manja što je najbolje vidljivo iz vrijednosti T_{max1} koji je kod uzorka 3EP-R100 za 5 °C niži nego kod uzorka 3EP-R0. Još je bolje ta razlika vidljiva kod gubitka mase od 30 % gdje se iz TG krivulja može očitati da se taj gubitak mase kod uzorka 3EP-R0 postiže na 399 °C , a kod uzorka 3EP-R100 već na 386 °C.

Tablica 4.4 Vrijednosti temperatura početka razgradnje (T_{95}), temperature kod maksimalne brzine razgradnje ($T_{\max1}$ i $T_{\max2}$) te ugljenizirani ostatak (r_{600}) za 3. seriju ispitivanih uzoraka

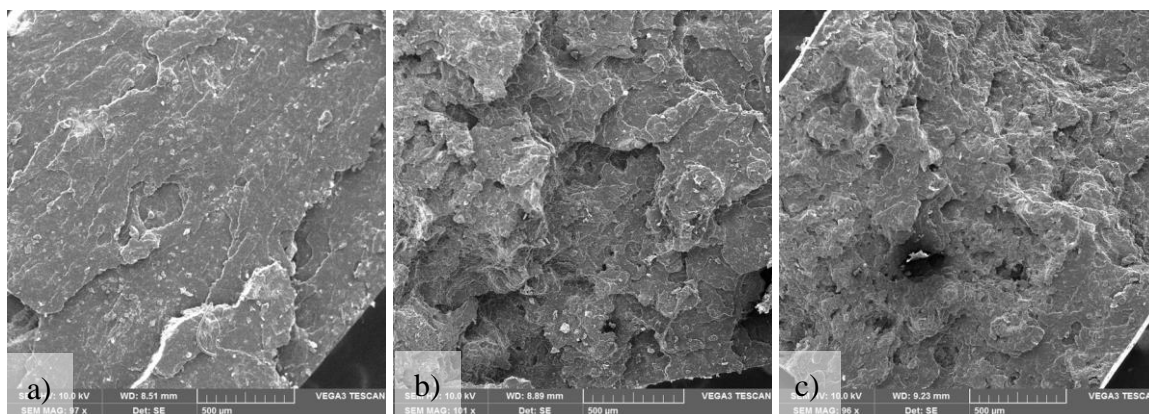
	T_{95} [°C]	$T_{\max1}$ [°C]	$T_{\max2}$ [°C]	r_{600} [%]
3EP-R0	269,4	364,8	458,3	36,5
3EP-R25	268,6	362,7	456,2	36,5
3EP-R50	268,3	362,3	453,1	36,0
3EP-R100	267,9	360,1	456,1	36,2



Slika 4.12 TG i DTG krivulje 3. serije ispitivanih uzoraka

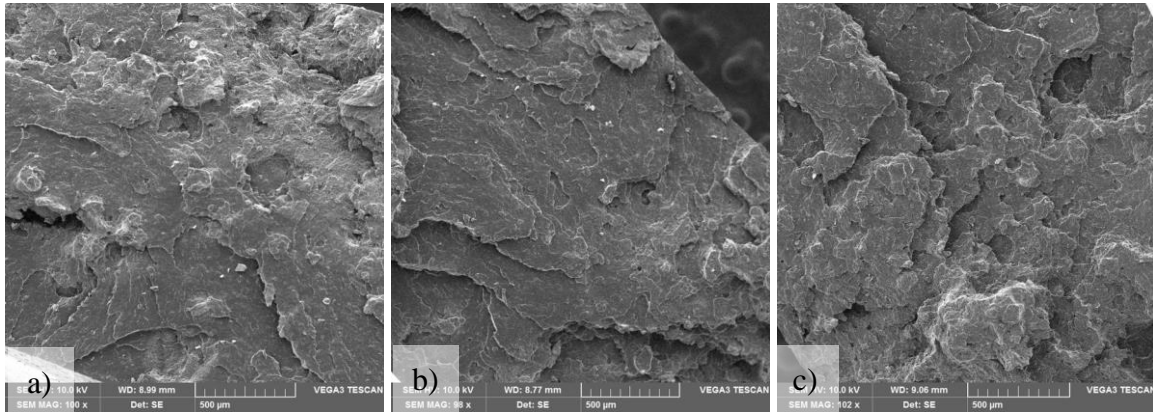
4.3. SEM ANALIZA

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) jedna je od najpogodnijih metoda kojom se karakterizira i analizira morfologija nekog materijala, odnosno vidljiva je heterogenost nekog materijala. Iz toga razloga snimljene su lomne površine svih ispitivanih uzoraka, mješavina EPDM gume s udjelom reciklirane gume. No, kako je reciklirana guma dodana u obliku praha (fih čestica), tj. dodana je kao punilo to se može očekivati određena njihova nemješljivost. To drugim riječima može značiti, da prilikom homogenizacije EPDM gume i reciklata tijekom pripreve uzorka može doći do pojave nekompatibilnosti što ima za posljedicu stvaranja heterogene strukture materijala, a to je moguće pratiti analizom njihove morfologije. Ispitivani uzorci snimljeni su kod povećanja 100x, a mikrografi za svaku seriju uzoraka dani su na slikama 4.13-15. Na mikrografima prve i druge serije uzoraka (slike 4.13 i 4.14) vidljive su sitne čestice recikliranog EPDM-a veličine cca 20-100 μm koje su razmjerno jednoliko dispergirane unutar umrežene strukture.



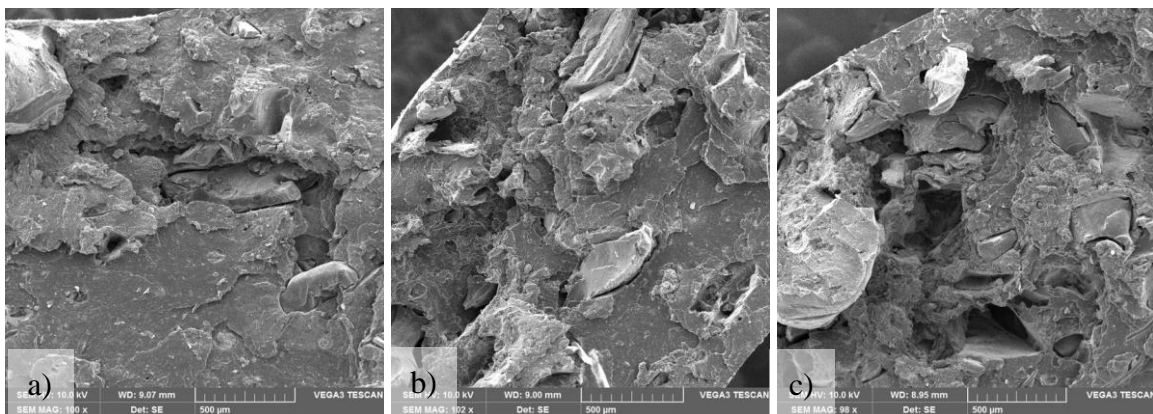
Slika 4.13 SEM mikrografi 1. serije uzoraka: a) 1EP-R50, b) 1EP-R100, c) 1EP-R150

Morfologije i jedne i druge serije izgledaju vrlo slično što je bilo i za očekivati budući da je jedina razlika u nešto većem udjelu umrežavala druge serije što znači da je ona jače umrežena.



Slika 4.14 SEM mikrografi 2. serije uzoraka: a) 2EP-R50, b) 2EP-R100, c) 2EP-R150

Na slici 4.15 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 što upućuje na određeno agregiranje čestica reciklirane gume u uzorku.



Slika 4.15 SEM mikrografi 3. serije uzoraka: a) 3EP-R25, b) 3EP-R50, c) 3EP-R100

Oko čestica reciklata vidljive su i velike šupljine koje ukazuju na njihove vrlo loše interakcije s umreženom gumom. Drugim riječima, dobivena morfologija ukazuje da gumeni reciklat različitog, drukčijeg kemijskog sastava od sastava matrice (EPDM) pokazuje veću nemješljivost. Također, poznato je [17] da kompatibilnost komponenti u višefaznom sustavu je presudna za krajnja svojstva materijala, a kako mljevena guma nije anorgansko punilo već organsko punilo to dodatno može utjecati na krajnja svojstva materijala.

5. ZAKLJUČCI

- Povećanjem udjela reciklata pogoršavaju se mehanička svojstva jer se time smanjuje udio umrežene gume. Svojstva uzoraka 3. serije s heterogenim reciklatom značajno su lošija u odnosu na uzorke s homogenim reciklatom što znači da reciklat nije dobro dispergirano. Tvrdoća u sve 3 serije uzoraka se znatno ne mijenja.
- Nakon provedenog termo-oksidativnog starenja prekidna čvrstoća raste, što upućuje na to da dolazi do daljnjeg umrežavanja. Kod 1. i 2. serije uzoraka udio reciklata nema veliku ulogu, dok je kod 3. serije vidljiv porast prekidne čvrstoće. Kod svih uzoraka prekidno istezanje kontinuirano pada s porastom dužine starenja i taj pad je jači što uzorak sadrži veći udio reciklata. Tvrdoća raste s duljinom starenja zbog naknadnog umrežavanja i posebno je izražena kod treće serije uzoraka.
- Termogravimetrijska analiza pokazala je da kod svih uzoraka dolazi do razgradnje u dva stupnja. Najnižu toplinsku postojanost u 1. seriji pokazuju uzorci sa najvećim udjelom reciklata a najvišu postojanost pokazuju uzorci bez reciklata. Kod druge serije uzoraka nema značajnih razlika, dok kod treće serije uzoraka je vidljivo da što je veći udio heterogenog reciklata toplinska stabilnost je sve manja.
- SEM analiza pokazala je da morfologija u 1. i 2. seriji uzoraka je vrlo slična dok kod 3. serije uzoraka je vidljiva grublja morfologija. Vidljive su velike šupljine koje ukazuju na njihovu lošu interakciju sa umreženom gumom.

6. LITERATURA

- [1] Z. Hrnjak-Murgić, *Gospodarenje polimernim otpadom*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2003.
- [2] Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
- [3] D.R.Paul, S.Newman, *Polymer Blends*, Academic Press, New York, SAD, 1978.
- [4] L.A. Utracki, *Polymer Blends and Alloys*, Blackie Academic Professional, London, UK, 1995.
- [5] Z.Quanlin, L.Xiaogang, G.Jin, J.Zhijun, *Degradation evaluation of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) rubber in artificial weathering environment by principal component analysis*, *Materials Letters*, 63(1), 2009, 116–117
- [6] Z. Hrnjak-Murgić, *Elastomeri*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2001.
- [7] S. Mostaffa Hosseini, M. Razzaghi-Kashani, *Vulcanization kinetics of nano-silica filled styrene butadiene rubber*, *Polymer*, 55 (24), 2014, 6426–6434
- [8] S.E. Selke, *Plastics Recycling u: C.Harper, Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, SAD, 2002.
- [9] A.I. Isayev, *Recycling of Elastomers u: Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Science Ltd, Oxford, UK, 2003.
- [10] A. Lagashetty, A. Venkataraman, *Polymer Nanocomposites*, *Resonance*, 10(7), 2005, 49-57.
- [11] V. Mittal, *Characterization techniques for polymer nanocomposites*, Wiley-vch Verlag GmbH&Co. KGaA, Germany, 2012.
- [12] T. Kovačić, *Struktura i svojstva polimera*, Sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilište u Splitu, Split, 2010.
- [13] H. Nabil, H. Ismail, A.R. Azura, *Compounding, mechanical and morphological properties of carbon-black-filled natural rubber/recycled ethylene-propylene-diene-monomer (NR/R-EPDM) blends*, *Polymer Testing*, 32(2), 2013, 385–393.

- [14] S. Ramarada, M. Khalida, C.T. Ratnamb, A. Luqman Chuahc, W. Rashmi, *Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future*, Progress in Materials Science, 72, 2015, 100–140.
- [15] Z.Quanlin, L.Xiaogang, G.Jin, *Aging of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) in artificial weathering environment*, Polymer Degradation and Stability, Volume 92(10), 2007, 1841–1846
- [16] S.S.Hamza, *Effect of aging and carbon black on the mechanical properties of EPDM rubber*, Polymer Testing, Volume 17(2), 131–137
- [17] T. Ougizawa, T. Inoue, *Morphology of Polymer Blends* u: L.A. Utracki, C.A. Wilkie, Polymer Blends Handbook, Springer Netherlands, Dordrecht, Nizozemska, 2014.

7. ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Renata Matić r.Kuran
Datum rođenja: 28.05.1988.
Mjesto rođenja: Dubrovnik
Adresa: Urekova ulica 19, Zagreb
E-mail: renata444@windowslive.com

OBRAZOVANJE

1995. - 2003. OŠ don Mihovil Pavlinović, Metković
2003. - 2007. Gimnazija „Metković“, Metković
2007. - 2011. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,
preddiplomski studij Ekoinženjerstvo
2011. - 2013. Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
preddiplomski studij Tekstilna kemija, materijali i ekologija
2013. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,
diplomski studij Ekoinženjerstvo

RADNO ISKUSTVO

2013-2015 Rad preko student servisa
2011-2014 Volontiranje : Katoličke instrukcije iz kemije
2013 Pučka kuhinja misionarki ljubavi

DODATNA ZNANJA I VJEŠTINE

Vozačka dozvola: B kategorija
Engleski jezik: aktivno
Njemački jezik: pasivno