

STRUKTURIRANJE EKOLOŠKI PRIHVATLJIVIH ELASTOMERNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA

Dejan Kojić^{1,2}, Nevena Vukić¹, Suzana Samardžija-Jovanović³, Tamara Erceg¹, Mirjana Jovičić¹, Vojislav Aleksić⁴, Ivan Ristić¹, Vladan Mičić⁴

Izvod: Kod recikliranja otpadne gume neophodno je poznavati hemijski sastav otpadnog proizvoda, ukoliko će se on koristiti u recepturama za nove hibridne elastomerne materijale. Kompozitni elastomerni materijali dobijeni od praha otpadne gume imaju veoma raznovrsnu primenu (podovi na farmama, sportski stadioni, dobijanje pneumatika, u građevinarstvu kao materijali za zaštitu od vibracija itd). Cilj ovog rada je bio da se dobiju elastomerni kompoziti na osnovu reciklirane gume. Sintetisano je nekoliko tipova elastomernih materijala na osnovu prirodnog kaučuka, stiren-butadienskog kaučuka i polibutadienskog kaučuka (NR/BR/SBR, 40/40/20 phr), čestica čađi i recikliranog gumenog praha. Ustanovljeno je da kompoziti NR/BR/SBR/REP imaju kraće optimalno vreme umrežavanja u poređenju sa uzorcima NR/BR/SBR bez REP. Porastom količine REP smanjuje se vreme optimalnog umrežavanja i prekidna črstoća, a povećava se otpornost na abraziju.

Ključne reči: prah otpadnog elastomera; kompozitni materijali; recikliranje; guma

Uvod

Elastomerni materijali nastaju u procesu umrežavanja, tokom kojeg se prekursori mreža (najčešće makromolekuli kaučuka) spajaju vezama u prostorno umreženu 3D strukturu fleksibilnih lanaca. Sposobnost velikih povratnih deformacije je svojstvo elastomera koje omogućava njihovu upotrebu u specifičnim uslovima eksploatacije. Ponašanje elastomera koji sadrže punioce zavisi prvenstveno od specifičnih interakcija na granici punila i lanaca makromolekula. Uobičajeni sastav umrežavajućeg sistema sadrži kaučuke kao prekursore mreža, punila, ubrzivače i aktivatore, kao i aditive koji olakšavaju preradu i poboljšavaju svojstva pri starenju. Imajući u vidu širok spektar kaučuka, umrežavajućih sistema i ostalih dodataka, proces projektovanja sirovinskog sastava elastomernih materijala je složen postupak i zahteva pažljiv izbor svih navedenih komponenti (Marković i sar. 2013). Ključna komponenta elastomernih kompozita su aktivna punila, a moguć je sirovinski sastav kaučukovih smesa i sa kombinacijama različitih punila pa i upotrebom recikliranih elastomernih materijala. Na Slici 1 je data klasifikacija punila prema mogućnosti ojačanja elastomera. REP predstavlja neojačavajuće punilo visokih performansi i niske cene koštanja. Opsežna

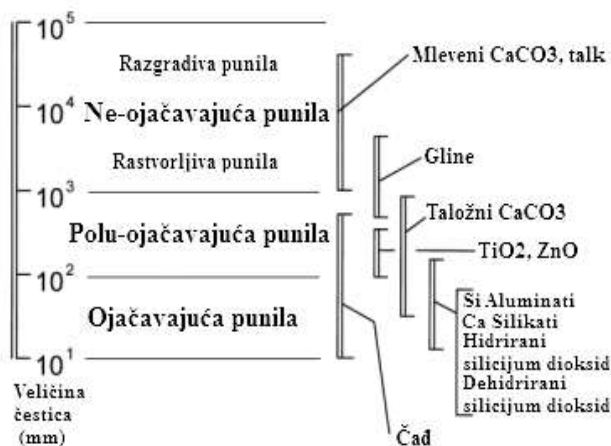
¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija (kojic.d@hotmail.com);

²Univerzitet za poslovni inženjering i menadžment Banja Luka, Tehnički fakultet, Despota Stefana Lazarevića bb, 78000 Banja Luka, Bosna i Hercegovina;

³Univerzitet u Prištini, Prirodno matematički fakultet u Kosovskoj Mitrovici, Ive Iole Ribara 29, 38220 Kosovska Mitrovica, Srbija;

⁴Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, 75400 Karakaj, Bosna i Hercegovina

istraživanja su vršena u cilju poboljšavanja postojećih procesa recikliranja otpadne gume na ekološki bezbedan način. U procesu kriogenog načina drobljenja, guma se najpre zamrzne tečnim azotom na temperaturu od -80°C do -100°C . Na ovoj temperaturi guma postaje toliko krhka da se može lako seći postrojenjem za sečenje. Još lakše se odvajaju tekstilni i metalni delovi od gumenih. Nedostatak ovog procesa predstavljaju visoki energetska zahtevi i visoki troškovi.



Slika 1. Klasifikacija punila prema njihovoj mogućnosti ojačanja elastomera
 Figure 1. Clasification of filler according their reinforcing ability in elastomers

U procesu mehaničkog drobljenja pri normalnoj temperaturi, otpadni pneumatici se drobe na ulazu u postrojenje tako da je obezbeđena homogenost ulazne sirovine. Čelične niti se odstranjuju tako što se pneumatici seku po dužini. Pneumatici oslobođeni čeličnih niti se ubacaju u drobilicu sa ozubljenim valjcima na osovinama koje se vrte u suprotnim smerovima, gde se drobe na komadiće dimenzija 4x5cm. Za postizanje efektivnije proizvodnje, ovaj proces se ponavlja dva do tri puta. U sledećem delu linije se, u drobilici sa valjcima na osovinama koje se vrte u suprotnim smerovima sa uzdužnim ozubljenjem, krupni granulati dalje drobi na manje komadiće, pri čemu dolazi do razdvajanja metalnih od gumenih delova. Na izlazu se sa jakim magnetima izdvajaju čelični komadi. Sledeća operacija je drobljenje nastalog materijala na željenu veličinu od 0,4 do 4 mm. Glavni produkt mehaničke prerade je gumeni granulati raznih veličina frakcija, gumeni prah, isečena čelična žica i sečeni tekstil. Za frakcije veće površine pogodna je hemijska prerada (dobijanje regenerata). Raskidanje se definiše kao razaranje veza ugljenik-ugljenik u osnovnim lancima polimerne mreže i ima za cilj da se smanji molekulska masa i da se dostigne plastičnost. Razmrežavanje (devulkanizacija) je raskidanje veza sumpor-sumpor kao i ugljenik-sumpor da bi se razorila trodimenzionalna struktura nastala u toku umrežavanja. Na Slici 2 je dat prikaz strukturnih izmena u postupcima recikliranja elastomernih materijala umreženih sumporom (Ramarad at all, 2015).



Slika 2. Prikaz strukturnih izmena u postupcima recikliranja elastomera umreženih sumporom.

Figure 2. Structural changes during recycling processes of elastomeris crosslinked by sulfur.

Pirolitički postupak recikliranja je postupak kojim se otpadne gume razgrađuju na čvrste, tečne i gasovite komponente. Koriste se rotacione peći za čiji je rad potreban veliki utrošak energije. Piroliza se zasniva na toplotnom razdvajanju makromolekula sa očuvanjem veza između ugljenika i vodonika. Procesi se ostvaruju na višoj temperaturi u reaktoru bez prisustva kiseonika. Pojedini sastojci odvajaju se kondenzacijom i drugim fizičko-hemijskim procesima. Još neki produkti pirolize su i dragocene sirovine kao što je pepeo, pirolizno ulje, teška ulja, ulja sa sadržajem alkana, benzena, toluena, metal i čelični opiljci. Otpad od gume predstavlja sirovinu sa visokim sadržajem ugljenika. Pri pirolizi dolazi do razlaganja gume na niže ugljovodonike sa jednostavnijim vezama i neorganske materije. Iz reaktora odlazi ugljenični gas, a ostaje višak bez sadržaja ugljenika. Hlađenjem nastalog gasa kondenzuje se tečnost "bio-ulje" koje se može koristiti kao lož ulje ili dizel gorivo, ili za proizvodnju maziva ili za dobijanje ugljeničnih vlakana (karbonskih laminata). Bio-ulje ne sadrži sumpor i pogodno je za pogon dizel motora ili za spaljivanje u naftnim gorionicima svih vrsta. Predstavlja i pogodnu sirovinu za proizvodnju plastike, maziva i ugljeničnih kompozita. Nekondenzovani gas se uglavnom potroši u sopstvenom tehnološkom postupku. Ugljenisan višak nakon separacije metala predstavlja čist porozan ugljenik, približno istih osobina kao aktivni ugalj. Usitnjeni pneumatici u kružnim rotacionim pećima prelaze u gasovito stanje pod dejstvom visoke temperature i bez prisustva vazduha. Ovako dobijen gas prelazi u sledeći deo operativnog sistema, gde se izdvajaju čvrste materije. Gas se postepeno hladi, dolazi do promene pritiska i prelazi u tečno stanje, tako da se na izlazu dobijaju sledeći produkti: gas, ulje i ugljenični prah. Kod dobijanja elastomernih kompozitnih materijala reciklirana guma se uglavnom kombinuje sa kaučucima kao devulkanizovana komponenta jer može da formira povoljnu međufazu, kao i zbog mogućnosti za ko-umrežavanje sa odabranim kaučucima. Reciklirana guma može da se koristi kao punilo za dobijanje kompozitnih materijala kao mleveni elastomerni prah (REP) ili kao parcijalno razmreženi elastomer (RTR) (Sunday at all, 2001, Marković i

sar., 2017). Cilj ovog rada je bio da se dobiju elastomerni kompoziti reciklirane gume na osnovu prirodnog kaučuka, stiren-butadienskog kaučuka i polibutadienskog kaučuka (NR/BR/SBR, 40/40/20 phr) i reciklirane gume.

Materijali i metode rada

Cilj ovog rada je bio da se dobiju elastomerni materijali na osnovu reciklirane gume. Sintetisano je nekoliko uzoraka na osnovu prirodnog kaučuka, stiren-butadienskog kaučuka i polibutadienskog kaučuka (NR/BR/SBR, 40/40/20 phr), čađi i recikliranog gumenog praha (5; 10; 20 phr). Karakteristike sirovina za pripremu uzorka su prikazane u Tabeli 1. Karakteristike umrežavanja su određene pomoću Reometra sa oscilirajućim diskom. Vulkanizacija je ostvarena u hidrauličnoj presi na 160°C. Mehanička svojstva su određena pomoću kidalice tip Zwick 1445. Brzina istezanja je bila 50 mm/min. Ispitivana je i otpornost na abraziju prema standardizovanom postupku.

Tabela 1. Karakteristike sirovina za dobijanje elastomera
Table 1: The characteristics of raw for elastomer preparation

Sirovina <i>Materials</i>	Opis <i>Description</i>	Poreklo <i>Source</i>
Prirodni kaučuk (NR) <i>Natural Rubber</i>	Standardni Malaysia kaučuk L (SMR L)	Malaysian laboratorija Sdn. Bhd.
Stiren-butadienski kaučuk (SBR) <i>Styren-butadien Rubber</i>	Sintetički kaučuk SBR1502	Kumo petrohemija
Polibutadienski kaučuk (BR) <i>Polybutadiene Rubber</i>	BR SKD N (0.91 g/cm ³), sa 94% 1,4 cis.	Njižnjekamsk (Russia)
Reciklirana guma <i>Recycled Rubber</i>	0.5-1 mm (tip GRP NRF 40R)	GRP LIM (Indija)
Čađ <i>Carbon black</i>	CB N-330 (28-36 nm)	Volgograd (Russia)

Rezultati istraživanja i diskusija

Sintetisano je nekoliko tipova kompozitnih materijala na osnovu prirodnog kaučuka, polibutadienskog kaučuka i stiren-butadienskog kaučuka (NR/BR/SBR, 40/40/20 phr), čestica čađi i recikliranog gumenog praha U Tabeli 2 su prikazana eksperimentalno ustanovljena vremena optimalnog umrežavanja t_{c90} , vrednosti prekidne čvrstoće i otpornosti na abraziju dobijenih materijala. Osnovne karakteristike recikliranog elastomernog praha su mala gustina i elastičnost. Stoga njegov uticaj na umrežavanje kao i na svojstva dobijenih hibridnih materijala može da bude značajan i pored dodatih čestica čađi. Ustanovljeno da kompozitni elastomerni materijali NR/BR/SBR/REP imaju kraće optimalno vreme umrežavanja t_{c90} u poređenju sa uzorcima NR/BR/SBR bez REP. Porastom količine REP smanjuje se vreme optimalnog umrežavanja i prekidna čvrstoća a povećava se otpornost na abraziju. Ekološki uticaj elastomernih materijala koji mogu da se koriste za podove na farmama u direktnoj je vezi sa vrstom upotrebljenog kaučuka. Saznanja o poreklu sirovine, načinu njene proizvodnje, načinu transporta do odgovarajuće lokacije su relevantna kao pokazatelji koliko je neki materijal ekološki prihvatljiv. Podovi

bazirani na prirodnom kaučuku su proizvedeni od biljnog soka koji se cedi zasecanjem „gumenog stabla“. Elastomeri na osnovu NR imaju nedostatak što su termički nestabilni, zapaljivi i osetljivi na ozon. Kod njih postoji mogućnost kristalizacije u toku istezanja proizvoda. Podovi izrađeni od sintetskih kaučuka su izdržljiviji i dugotrajniji od alternativnih na bazi NR. Upotreba neobnovljivih izvora za njihovu proizvodnju u određenoj meri se kompenzuje njihovom dugotrajnošću. U nekim slučajevima taj učinak se može poboljšati recikliranjem gumenog poda na kraju upotrebno ciklusa. Svakako da je najbolje kombinovati veći broj kaučuka koji će dati optimalne karakteristike umreženom kompozitnom materijalu. Podovi na farmama bazirani na sintetskom kaučuku su najmanje ekološki prihvatljivi, zbog toga što se sintetski kaučuci dobijaju iz nafte koja spada u neobnovljive sirovine. Uprkos tome, ovaj proces proizvodnje sintetskih kaučuka je u primeni zbog dobre energetske efikasnosti.

Tabela 2. Eksperimentalni podaci za optimalno vreme umrežavanja, otpornost na abraziju i prekidne čvrstoće kompozitnih materijala na osnovu tri kaučuka (NR/BR/SBR), čađi i recikliranog elastomernog praha.

Table 2. Experimental data for optimum curing time t_{c90} , abrasion resistance and tensile strength of composite materials based on 3 rubbers (NR/BR/SBR), carbon black and recycled elastomer powder.

Uzorak Sample	REP (phr)	Čađ Carbon black (phr)	t_{c90} (min)	Otpornost na abraziju Abrasion resistance (mm^3)	Prekidna čvrstoća Tensile strength (MPa)
C60	0	60	0.66	81	17.90
C55/REP5	5	55	0.70	67	15.90
C50/REP10	10	50	0.67	69	13.37
C40/REP20	20	40	0.56	79	11.80

Zaključak

Kod optimizovanja sirovinskog sastava kompozitnih materijala koje sadrže čađ i reciklirani elastomerni prah mora da se ostvari izvodljivo umešavanje svih reaktivnih komponenti i vađenje gotovog proizvoda iz kalupa sa postojećom opremom, a ne samo željena krajnja svojstva kompozitnih materijala. Istovremeno se mora voditi računa da sve etape postupka industrijske proizvodnje budu u skladu sa energetsom efikasnošću. Ustanovljeno da kompozitni materijali NR/BR/SBR/REP imaju kraće optimalno vreme umrežavanja t_{c90} u poređenju sa uzorcima NR/BR/SBR bez REP. Porastom količine REP smanjuje se vreme optimalnog umrežavanja i prekidna čvrstoća, a povećava se otpornost na abraziju.

Napomena

Istraživanja u ovom radu deo su projekta III45022 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Literatura

- Marković G., Veljković O., Marinović-Cincović M., Jovanović V., Samaržija-Jovanović S., Budinski-Simendić J. (2013). Composites based on waste rubber powder and rubber blends: BR/CSM. [Composites Part B: Engineering](#) 45(1) 178-184.
- Marković G., Marinović-Cincović M., Jovanović V., Kojić D., Vukić N., Samaržija-Jovanović S., Budinski-Simendić J. (2017). The properties of composites based on NR/CSM rubber blend and waste rubber powder. *Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske*, 13, 1-5.
- Ramarad S., Khalid M., Ratnam C., Luqman Chuah A., Rashmi W., (2015) Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future, *Progress in Materials Science*, 72, 100-140.
- Sunday D., Ogunniyi S., Mureyani M. (2001). Properties of rubber vulcanized containing powdered vulcanized waste. *Iran Polym J*, 10 (3) 143-147.

STRUKTURING ECO-FRIENDLY ELASTOMERIC COMPOSITE MATERIALS

Dejan Kojić^{1,2}, Nevena Vukić¹, Suzana Samardžija-Jovanović³, Tamara Erceg¹, Vojislav Aleksić⁴, Mirjana Jovičić¹, Ivan Ristić¹, Vladan Mičić⁴

Abstract

For the waste rubber recycling, it is obligative to know the chemical composition of the waste products, if it is to be used in the new composite elastomeric material formulation. The composite elastomeric materials obtained from the waste rubber powder have a very diverse application (farm floors, sports stadiums, tyres production, in construction as a vibration protection material). The aim of this work was to prepare elastomeric composites based on recycled elastomer powder (REP). A few types of elastomeric materials were synthesized based on natural rubber, polybutadiene rubber, styrene-butadiene rubber, (NR/BR/SBR, 40/40/20 phr), carbon black and recycled elastomer powder were synthesized. It was assessed that composites NR/BR/SBR/REP have shorter optimum curing time t_{c90} than samples without REP. By increasing the REP content the t_{c90} value and tensile strength are decreasing, but the abrasion resistance is increasing.

Key words: recycled elastomer powder; composites; recycling; rubber

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija (kojic.d@hotmail.com);

²Univerzitet za poslovni inženjering i menadžment Banja Luka, Tehnički fakultet, Despota Stefana Lazarevića bb, 78000 Banja Luka, Bosna i Hercegovina;

³Univerzitet u Prištini, Prirodno matematički fakultet u Kososvskoj Mitrovici, Ive Iole Ribara 29, 38220 Kosovska Mitrovica, Srbija;

⁴Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, 75400 Karakaj, Bosna i Hercegovina