

POSTUPCI RECIKLIRANJA OTPADNIH GUMENIH PROIZVODA ZA DOBIJANJE ELASTOMERNIH HIBRIDNIH MATERIJALA

*Jaroslava Budinski-Simendić¹, Vojislav Jovanović², Slaviša Jovanović³,
Gordana Marković⁴, Dejan Kojić¹, Jelena Pavličević¹,
Nevena Vukić¹, Milena Marinović-Cincović⁵*

Izvod: Dobijanje sirovina na osnovu otpadnih gumenih proizvoda predstavlja voma značajan ekološki zadatak. Cilj ovog aplikativnog rada je bio da se sintetišu hibridni elastomerni materijali na osnovu sumporom umrežene ter-blende prirodnog kaučuka, polibutadienskog kaučuka i stiren-butadienskog kaučuka, aktivnog nano-punila i mlevene otpadne gume (REP). Određena su mehanička svojstva dobijenih materijala pre i posle starenja u funkciji sadržaja recikliranog gumenog praha. Ustanovljeno je da se prekidna čvrstoća sintetisanih hibridnih materijala smanjuje sa porastom sadržaja recikliranog elastomernog praha.

Ključne reči: guma, reciklirani gumeni prah; hibridni materijali; elastomerni kompoziti

Uvod

Elastomerni hibridni materijali i nano-kompoziti predstavljaju veliki naučni i industrijski izazov. Elastomer (guma) nastaje u procesu umrežavanja, tokom kojeg se prekursori mreža (najčešće makromolekuli kaučuka) spajaju vezama u prostorno umreženu 3D strukturu fleksibilnih anaca. Sposobnost velikih povratnih deformacija su svojstva elastomera koja omogućavaju njegovu upotrebu u specifičnim uslovima eksploatacije. Elastomerni materijali sa novim kombinacijama svojstava ispunjavaju zahteve razvoja u širem tehničko-tehnološkom smislu, te je za rešavanje tih izazova neophodan multidisciplinarni pristup uz nauku o materijalima, tj. poznavanje svih aspekata procesiranja višekomponentnih i višefaznih sistema. Umreženi polimerni materijali su veoma značajni u građevinarstvu, farmaceutskoj industriji, industriji aviona, biomedicinskih materijala, premaza, smola, elektronici itd. Industrijska istraživanja ukazuju da je moguće projektovati željena svojstva elastomera (visok odnos čvrstoće i fleksibilnosti) pri čemu se projektuje željena arhitektura polimerne mreže preko hemijskih ili fizičkih čvorova (Slika 1). Recikliranje otpadnih gumenih proizvoda zahteva specijalne postupke, jer su oni napravljeni od materijala koji su polimerne mreže sa trajnim čvorovima te ne mogu da se reprocesiraju kao termoplastični materijali (Adhikari i sar. 2000). Korišćenje otpadnog gumenog praha je veoma atraktivan ekološki zadatak (Myhre i sar., 2002). Otpadni pneumatici su specifična vrsta gumenog

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija (jarkamer@gmail.com);

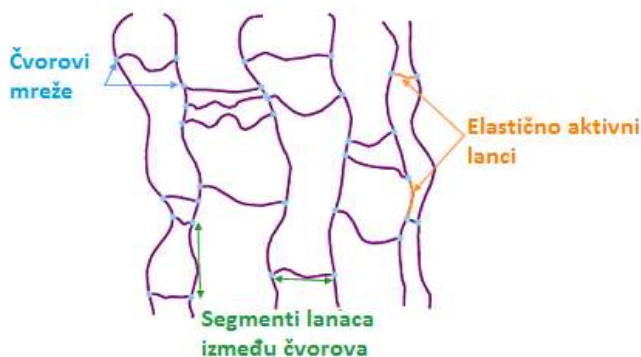
²Univerzitet u Prištini, Prirodno-matematički fakultet, Ive Lole Ribara 29, Kosovska Mitrovica, Srbija;

³Mitas d.o.o, Industrijska bb, Ruma, Srbija;

⁴Tigar A.D., Nikole Pašića 213, Pirot, Srbija;

⁵Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Mike Petrovića Alasa 12-14, Beograd, Srbija;

otpada. Materijal dobijen reciklažom pneumatika se sve češće upotrebljava kao vredna sirovina te se njegovom upotrebom doprinosi dostizanju održivog razvoja. Nedavna istraživanja su doprinela pronalazaženju novih proizvoda koji se dobijaju od recikliranih pneumatika. Studija ekotoksičnosti nije pokazala toksičnost pneumatika. Istraživanjapotvrđuju povećan sadržaj teških metala, pre svega, u kiseloj sredini.



Slika 1. Šematski prikaz polimerne mreže
 Figure 1. The structure of polymer network

Dalji rizik potiče od spaljivanja pneumatika na slobodnim površinama, gde dolazi do oslobađanja oksida ugljenika i poliaromatičnih ugljovodonika. Nekontrolisanim spaljivanjem pneumatika može doći do zagađenja vazduha i izdvajanja ulja koja mogu zagađiti zemljište, površinske i podzemne vode. Pri nekontrolisanom spaljivanju u okolini nastaje gust dim, koji može da sadrži polutante štetne po ljudsko zdravlje, uključujući policiklične aromatične ugljovodonike, benzen, stiren, fenole i butadien. Kod kriogene reciklaže pneumatici se drobe u drobilici do veličine oko 50 mm i transportuju do rashladnog tunela gde se hlade tečnim azotom. U mlinu čekićaru, određene materije se smanjuju na frakcije veličine od 0,4 mm do 0,6 mm. Na izlazu iz mlina se odstranjuju čelik, tekstil i čestice prašine. Potom se granulat suši i vrši se separacija prema veličini zrna. Zatim sledi sekundarno drobljenje i skladištenje. U postupku mehaničkog recikliranja pneumatici se drobe na ulazu u postrojenje. Pneumatici oslobođeni čeličnih niti unose se u drobilicu sa ozubljenim valjcima. Na izlazu se pomoću jakog magneta izdvajaju čelični komadići. Sledeća operacija je drobljenje nastalog materijala na željenu veličinu. Glavni produkt mehaničke prerade je gumeni granulat raznih frakcija, gumeni prah, isečena čelična žica i sečeni tekstil. Značajna primena praha otpadne gume (REP) je da se dodaje u termoplastične materijale i tako se dobijaju termoplastični elastomerni hibridni materijali (Batea i sar. 2009). Međutim adhezija između otpadnog gumenog praha i polimerne matrice je obično veoma slaba usled umrežene strukture REP (Marković i sar. 2017). Da bi se prevazišao taj problem proizvode se termoplastični elastomeri dodavanjem REP u postojeće recepture. Kod recikliranja gumenog otpada elastomer može da se razmreži ili da se parcijalno razmreži da bi se ostvarila molekulska zapletenost između REP i

polimerne matrice. Reciklirana guma može da se koristi kao punilo za dobijanje hibridnih materijala kao elastomerni prah ili kao parcijalno razmreženi elastomer. Raskidanje se definiše kao razaranje veza ugljenik-ugljenik u osnovnim lancima polimerne mreže i ima za cilj da se smanji molekulska masa. Razmrežavanje (devulkanizacija) je raskidanje veza sumpor-sumpor kao i ugljenik-sumpor da bi se razorila trodimenzionalna struktura. Reciklirana guma predstavlja prihvatljivu sirovinu za dobijanje elastomerni materijala. Cilj ovog rada je bio da se sintetišu elastomerni hibridni materijali na osnovu sumporom umreženih ter-blendi kaučuka punjenih recikliranim gumenim prahom i nano-česticama čađi.

Materijali i metode rada

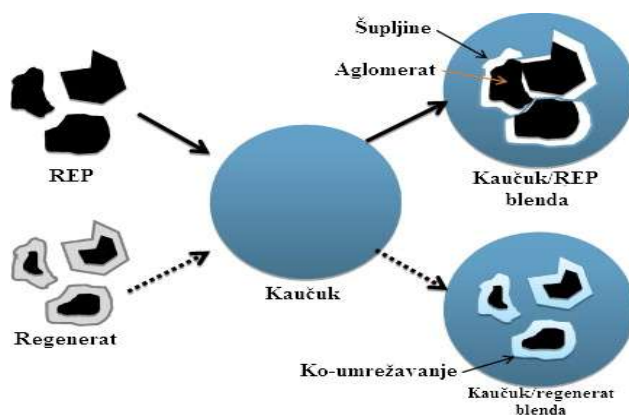
Sintetisano je nekoliko tipova hibridnih elastomernih materija na osnovu tri prekursora mreža (prirodni kaučuk, stiren-butadienski kaučuk i polibutadienski kaučuk (NR/BR/SBR, 40/40/20 phr), nano-čestica čađi i recikliranog elastomernog praha (REP). Na Slici 2 je prikazan postupak dobijanje lateksa prirodnog kaučuka (*cis*-poliizoprena) iz biljke *Hevea Brasiliensis*. Kao punioci su korišćene aktivne nanočestice čađi (tip N330) i reciklirani elastomerni prah. Umrežavanje je ostvareno upotrebom sumpora u hidrauličnoj presi na 160° C. Vulkanizacione karakteristike su određene na reometru sa oscilujućim diskom prema standard ASTM D-2084. Određeni su optimalno vreme umrežavanja (t_{c90}) i indeks brzine umrežavanja (CRI). Uzorci debljine 0,12 mm su korišćeni za ispitivanje tvrdoće prema standard ASTM D 2240. Merenja su izvedena prema standardu pomoću durometra tipa 306L. Deo dobijenih uzoraka je izložen termičkom starenju u toku 168h na 100°C u termostataranoj komori.



Slika 2. Dobijanje lateksa prirodnog kaučuka iz biljke *Hevea Brasiliensis*.
Figure 2. The natural rubber latex obtaination from plant *Hevea Brasiliensis*.

Rezultati istraživanja i diskusija

Dobijanje sirovina na osnovu otpadnih elastomernih proizvoda predstavlja voma značajan ekološki zadatak. U cilju postizanja najboljeg odnosa cene, preradljivosti i fizičkih svojstava proizvoda, elastomerni materijali na osnovu više vrsta prekursora mreža su industrijski značajni materijali, a pogotovu ako se u sirovinskom sastavu nalazi i prah reciklirane gume. Na Slici 3 prikazana je mikrostrura hibridnog materijala u slučaju kada sadrži reciklirani elastomerni prah (REP) ili parcijalno razmreženi elastomer (regenerat). U našem radu sintetisani su materijali na osnovu tri prekursora mreža (prirodni kaučuk, polibutadienski kaučuk; stiren-butadienski kaučuk), aktivnog punila čađi i REP. Polibutadien se dobija polimerizacijom butadiene u rastvoru i ne sadrži nitrozamine ili substance koji bi mogli postati izvor nitrozamina (to je ekološki značajno). Dobijene karakteristike materijala date su u Tabeli 1.

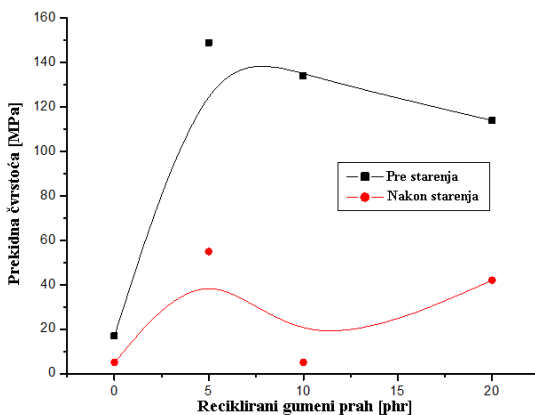


Slika 3. Prikaz različite mikrostrure hibridnog materijala u slučaju kada se dodaje reciklirani mleveni elastomer (REP) ili parcijalno razmreženi (Ramarad i sar. 2015)
 Figure 3. The structure of elastomeric hybrid materials prepared either with recycled elastomer powder (REP) or partly devulcanized elastomer (Ramarad i sar. 2015)

Tabela 1. Vulkanizaciona karakteristika CRI, gustina i tvrdoća hibridnih materijala na osnovu NR/BR/SBR, aktivnog punila čađi i recikliranog gumenog praha.
 Table 1. Curing characeristic CRI, density and hardnees value of hybrid materials based on NR/BR/SBR, active filler carbon black and recycled elastomer powder.

Uzorak Sample	REP (phr)	Aktivno punilo Active filler (phr)	CRI (min ⁻¹)	Gustina Density (g/cm ³)	Tvrdoća Hardnees (°S)
1	0	60	303.03	81	63
2	5	55	294.12	67	61
3	10	50	312.50	69	59
4	20	40	434.78	79	55

Dodavanje recikliranog gumenog praha menja vulkanizacione karakteristike umrežavajućeg sistema. Porast količine REP u hibridnim materijalima povećao je indeks brzine umrežavanja. Ustanovljeno je da se gustina uzoraka povećava dodatkom elastomernog praha jer se menja mikrostrura hibridnog materijala. Na Slici 4. je prikazan uticaj sadržaja REP na prekidnu čvrstoću elastomera na osnovu ter-blende (NR/BR/SBR) i nano-čestica čađi pre i posle starenja. Uočava se da uzorci NR/BR/SBR/REP pokazuju nižu vrednost prekidne čvrstoće u poređenju sa elastomerom bez recikliranog gumenog praha.



Slika 4. Uticaj sadržaja REP na prekidnu čvrstoću elastomernih materijala na osnovu ter-blende (NR/BR/SBR) i nano-čestica čađi pre i posle starenja.

Figure 4. The effect of REP content on tensile strength of elastomeric materials based on ter-blend (NR/BR/SBR) and carbon black before and after ageing.

Zaključak

U našim istraživanjima ustanovljeno je da se kod sintetisanih hibridnih materijala porastom količine REP povećava indeks brzine umrežavanja. Uzorci NR/BR/SBR/REP pokazuju nižu vrednost prekidne čvrstoće u poređenju sa elastomerom bez recikliranog gumenog praha. U dobijenim materijalima ukupan sadržaj nano-čestica čađi i REP je 60phr stoga se kod razumevanja promene svojstava mora imati na umu da porast REP znači smanjenje količine aktivnog punila samim tim se smanjuje ojačanje te i prekidna čvrstoća. Na osobine elastomernih materijala na osnovu ter-blendi kaučuka utiče kompatibilnost odabranih prekursora mreža kao i homogena raspodela dodatnih aktivnih i neaktivnih punila. Kao što se očekivalo posle starenja u termostatiranoj komori prekidna čvrstoća dobijenih materijala se drastično smanjila.

Napomena

Istraživanja u ovom radu deo su projekata III45022 i III45020 koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Literatura

- Myhre M., Mac Killop D., (2002). Rubber recycling. *Rubber Chemistry and Technology*, 75(3) 429-474.
- Adhikari, B., Maiti S., (2000). Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in polymer science*, 25(7) 909-948.
- Batea D., Zattera J., Oliveira M., Oliveira P., (2009). The use of styrene-butadiene rubber waste as potential filler in nitrile rubber: order of addition and size of waste particles. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(1) 23-31.
- 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.

RECYCLING METHODS OF WASTE RUBBER PRODUCTS FOR PREPARATION OF ELASTOMER HYBRID MATERIALS

*Jaroslava Budinski-Simendić¹, Vojislav Jovanović², Slaviša Jovanović³,
Gordana Marković⁴, Dejan Kojić¹, Jelena Pavličević¹,
Nevena Vukić¹, Milena Marinović-Cincović⁵*

Abstract

Preparation of elastomeric materials based on recycled elastomer powder is huge ecological task. The goal of this applicative work was to synthesize hybrid materials based on sulfur cured ternary blends of polyisoprene rubber, polybutadiene rubber, and styrene-butadiene rubber filled with carbon black nano-particles and waste rubber powder (REP). Properties and ageing of prepared materials were assessed as a function of REP content. The stress-strain experiments were measured before and after the aging. It was assessed that the tensile strength of obtained materials decreased as the content of recycled rubber increased.

Key words: rubber; recycled elastomeric powder; hybrid materials; elastomeric composites;

¹University of Novi Sad, Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, (jarkamer@gmail.com);

²University of Priština, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Ive Lole Ribara 29, Kosovska Mitrovica, Serbia;

³Mitas d.o.o, Industrijska bb, Ruma, Serbia;

⁴Tigar A.D., Nikole Pašića 213, Pirot, Serbia;

⁵University of Belgrade, Institute of Nuclear Science Vinča, Mike Petrovića Alasa 12-14, Belgrade, Serbia;