



ELASTOMERI

ak. god. 2023./2024.

Ljerka Kratofil Krehula

krehula@fkit.hr

T gume – sadrže S u polimernom lancu
POLISULFIDNI KAUČUK (TM)

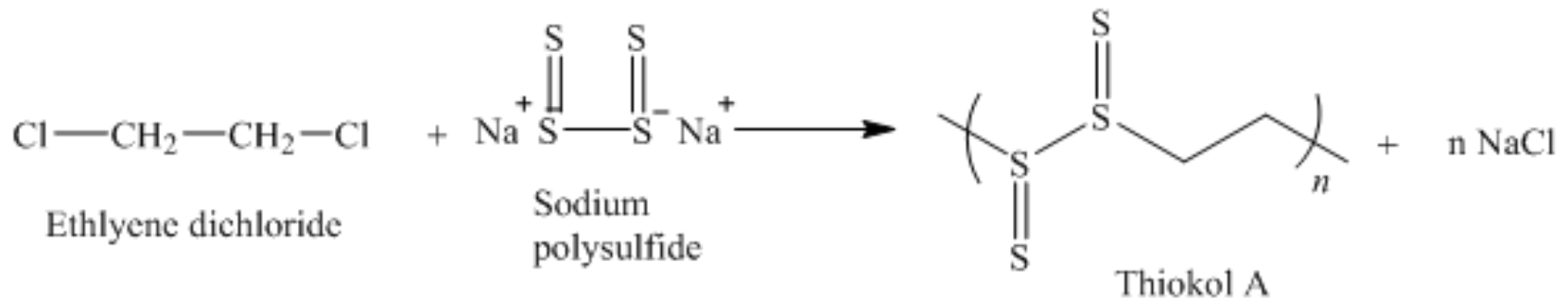
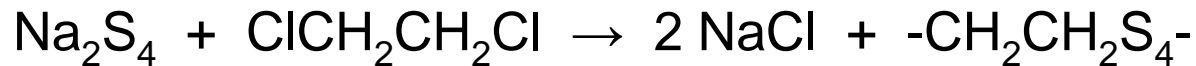
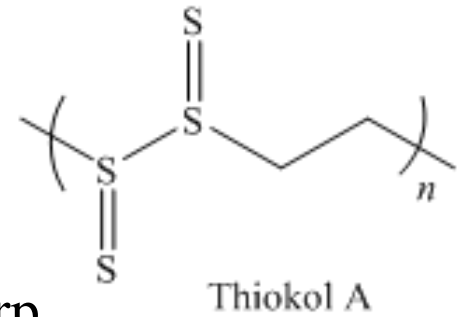
POLISULFIDNI KAUČUK (TM)

❖ prvi sintetski kaučuk dobiven polikondenzacijom

❖ na tržište ga je plasirala tvrtka Thiokol Chemical Corp.
zbog toga se ovaj kaučuk naziva THIOKOL

❖ priprema se polikondenzacijom organskih dihalogenida i polisulfida

❖ Thiokol A dobiva se reakcijom natrij-tetrasulfida i 1,2 –dikloretana :



- reakcija se provodi uz snažno miješanje i polagano dodavanje diklorida vodenoj otopini natrijevog polisulfida na 70 °C.
 - kao disperzno sredstvo, koristi se magnezijev hidroksid, a polimer se dobiva u formi lateksa
 - nakon dovršene polikondenzacije, disperzija se dekantira i polimer koagulira kiselinom, pere, filtrira i suši.
-
- ❖ polisulfidni kaučuk Thiokol A ima relativno visoku molekulsku masu
 - ❖ mijenjanjem vrste polisulfida i organskih dihalogenida mogu se pripremiti različiti tipovi polisulfidnih kaučuka

- Thiokol A plastificira se mastikacijom

Ovako dobiveni plastificirani polimer vulkanizira se cinkovim oksidom (10 phr) i uz stearinsku kiselinu (0,5 phr).

ZnO povećava toplinsku stabilnost vulkanizata. Vrijeme vulkanizacije je 40 min na 150 °C.

Svojstva

- ❖ ima vrlo slaba mehanička svojstva (ojačava se čađom – 60 phr)
- ❖ polisulfidni su kaučuci zasićeni i imaju odličnu otpornost na kisik, ozon i općenito na djelovanje atmosferilija
- ❖ polarnost polisulfidnih kaučuka razlog je njihove otpornosti na tekućine:
 - spojevi na bazi Thiokola A otporni su čak i na aromatska otapala
 - Nisu otporni na polarna otapala.
- ❖ ovi elastomeri imaju dobru otpornost na niske temperature
 - **upotreba u temperaturnom području: od -45 do 105 °C**

Svojstvo	
čvrstoća	slaba
otpornost na abraziju	dobra
otpornost na niske temperature	dobra
otpornost na atmosferske utjecaje	odlična
otpornost na ozon	odlična
otpornost na povišene temperature	dobra
otpornost na plamen	dobra

Upotreba

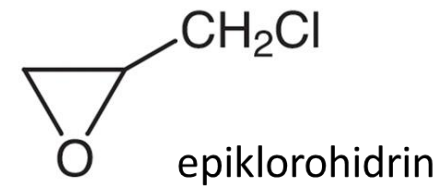
- ❖ uglavnom se primjenjuju **za brtvila i ljepila za različite primjene:** u građevinarstvu i zrakoplovstvu te u automobilskoj industriji.
- ❖ **visokomolekulski polisulfidni kaučuk** vrlo je otporan prema djelovanju otapala i ulja - upotrebljava u proizvodnji brtvi, cijevi i predmeta koji dolaze u dodir s tekućim gorivima te različitim otapalima
- ❖ **polisulfidni kaučuk niske molekulske mase** upotrebljava se u građevinarstvu kao masa za ispunjavanje procijepa i pukotina

Glavni proizvođači: Zeon, PolySpec, BlueStar

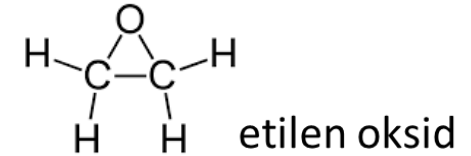
O gume - - sadrže O u polimernom lancu

EPIKLOROHIDRINSKA GUMA (ECO)

EPIKLOROHIDRINSKA GUMA (ECO)



- kopolimer epiklorohidrina i etilen oksida



Svojstva

- ima svojstva slična nitrilnoj gumi, ali ima bolju otpornost na povišene temperature i ozon te bolju fleksibilnost na niskim temperaturama.
 - ova vrste guma ima vrlo nisku propusnost na plinove, dobru otpornost prema atmosferskim uvjetima
 - dobra otpornost na mineralna ulja i alkalije
 - slaba otpornost na jake kiseline te na mnoga polarna otapala kao što su alkoholi, amini, esteri i ketoni.
 - slaba otpornost na abraziju
- upotreba u temperaturnom području: od -35 do 120 °C
(do 150 °C kratko)**

Svojstvo	
čvrstoća	dobra
otpornost na abraziju	slaba
otpornost na niske temperature	dobra
otpornost na atmosferske utjecaje	dobra
otpornost na ozon	odlična
otpornost na povišene temperature	dobra
otpornost na plamen	dobra

Upotreba

- izrada brtvi, crijeva, prstenova i remena
- važan su sastojak ljepila
- nisu prikladni za povezivanje gume i metala zbog **korozivnog djelovanje na metale**

Glavni proizvođači: Zeon, Osaka Soda.

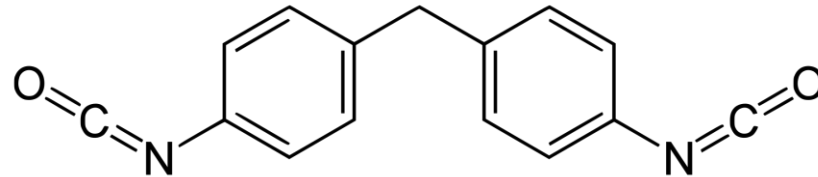
U gume - sadrže C, O i N u polimernom lancu

POLIURETANSKE GUME (AU, EU)

POLIURETANSKE GUME (AU, EU)

- poliesterski (AU) i polieterski uretani (EU)

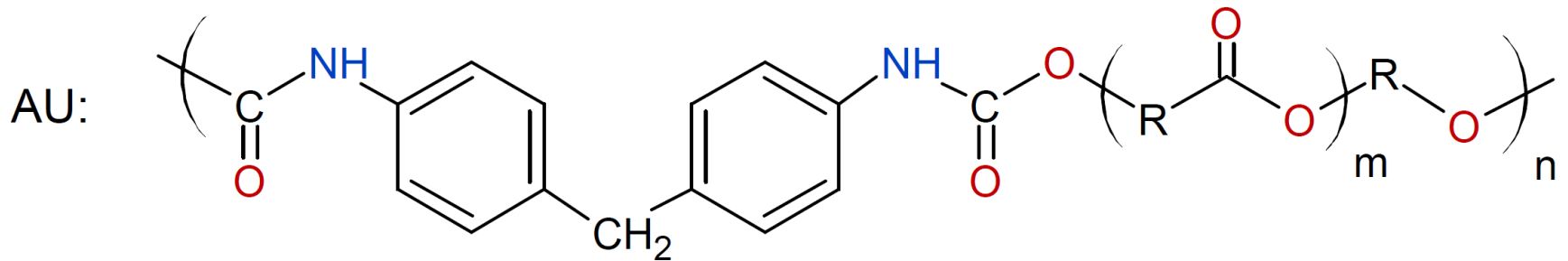
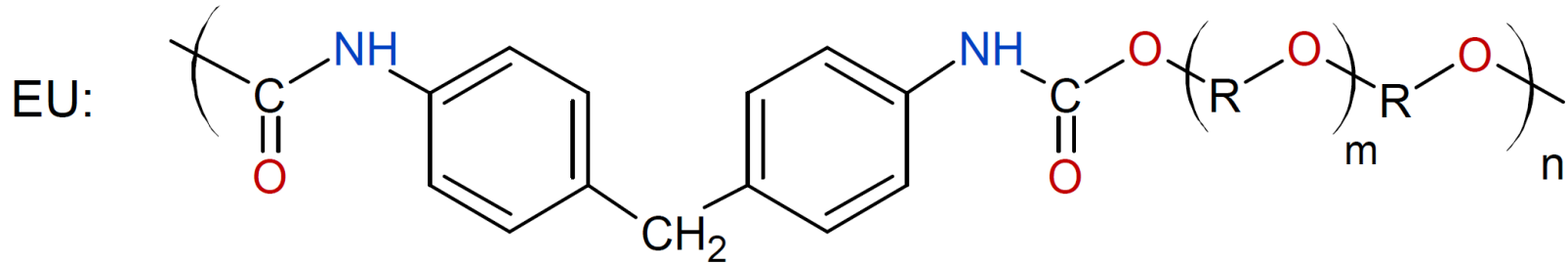
- mnoge su poliuretanske gume bazirane na difenilmetan diizocijanatu (MDI) zbog kojeg imaju izuzetnu prekidnu čvrstoću te otpornost na abraziju



Svojstva

- imaju dobru otpornost na oksidaciju, ozon, alifatska otapala te na goriva i ulja
- osrednja otpornost na povišene temperature
- fizička svojstva poliesterskih uretana bolja su od svojstava polieterskih uretana, ali polieterski uretani imaju bolju kemijsku otpornost i bolju fleksibilnost na niskim temperaturama.
- polieterski su uretani skuplji i osjetljiviji na UV degradaciju i oksidaciju
- poliesterski su tipovi osjetljivi na vruću vodu te na kiseline i lužine kao i na napad mikroorganizama

Polieterski uretani (EU)



Poliesterski uretani (AU)

- upotreba u temperaturnom području: od -40 do 90 °C

Svojstvo	
čvrstoća	odlična
otpornost na abraziju	odlična
otpornost na niske temperature	dobra
otpornost na atmosferske utjecaje	dobra
otpornost na ozon	dobra
otpornost na povišene temperature	dobra (osrednja)
otpornost na plamen	slaba

Upotreba

- tamo gdje je potrebna velika otpornost na habanje, velika čvrstoća i dobra otpornost na ulja/otapala: hidrauličke i klipne brtve, dijafragme, crijeva, transportne trake,
- sportska oprema: kotači na koturaljkama i skateboardima
- **za premaze i obloge otporne na habanje**

Međutim, u svim primjenama treba razmotriti njihovu podložnost hidrolizi i ograničenu otpornost na puzanje i toplinu.

Glavni proizvođači: Parker

USPOREDBA GUMA

Otpornost prema niskim temperaturama

Oko temperature staklastog prijelaza (T_g) guma postane tvrda i staklasta

- T_g - ovisi o kemijskoj strukturi polimera
 - vulkanizacijom se povećava za nekoliko stupnjeva
 - omekšivačima se može povećati i za nekoliko desetaka stupnjeva, a i više
- nisku T_g imaju nepolarni, nesupstituirani polimeri (cis-BR) i simetrično supstituirani polimeri (dimetil siloksan)
- porast T_g : asimetrično supstituirani polimeri
 - prisutnost polarne veze (C=O, C≡N, C-S, C-F)

polimer	Tg /°C
polidimetilsiloksan	-123
Cis-1,4-polibutadien	-114
poliizobuten	-70
SBR	-60
NBR, 30 % akrilonitrila	-38
EPDM	-58
Polistiren (atactic)	+100
FKM, CFM	-20

- prisutnost 10% vinilnih grupa u polibutadienu povećava mu T_g za 7°C
- **T_g otprilike karakterizira otpornost polimera prema niskim temperaturama** i indirektno određuje neka druga svojstva
- izduženje gume povećava se kako raste razlika između temperature prerade i temperature staklišta
- razlika u elastičnosti različitih guma pri niskim T (-20°C) je velika, a na povišenim T ($+50^\circ\text{C}$) je manja

Otpornost na toplinu

Gume otporne na toplinu

1. Potpuno zasićeni polimeri s malim udjelom ugljikovodične komponente (FKM, CFM, Q)
2. Zasićeni polimeri (CSM)
3. Polimeri s niskim udjelom nezasićenja (EPDM)

Niska otpornost prema toplini: nezasićeni polimeri, kopolimeri diena

Otpornost prema toplini povećava se dodatkom prikladnih vulkanizacijskih sredstava i aditiva.

Otpornost prema otapalima

Nepolarne ugljikovodične gume otapaju se u ugljikovodičnim otapalima.

Bubrenje u mineralnim uljima i nepolarnim tekućinama povećava se ako polimer sadrži C=O, C-S, C-Cl, ili C≡N veze.

Otpornost prema bubrenju u mineralnim uljima

Guma	T /°C	Bubrenje / %
NR,IR,BR,SBR,IIR, EPDM	70	>140
CR	100	Maksimalno 100
NBR,mali udio akrilonitrila	100	Maksimalno 60
NBR,veći udio akrilonitrila	125	Maksimalno 30
CSM	125	Maksimalno 80
MQ	150	Maksimalno 10 do 120
FKM	150	Maksimalno 10

Otpornost prema ozonu

Otpornost raste u nizu: SBR, NR, CR, EPDM.

- otpornost NBR-a raste dodatkom PVC-a
- dodatak antiozonanta važan je u proizvodnji guma

Cijena

guma	Cijena
SBR	1
BR	1.1
IR	1.05
EPDM+EPM	1.2
CSM	2.2
AU, EU	3-6
T	3-5
Q	15-17

Svojstvo	
čvrstoća	odlična IR, BR, AU, EU
otpornost na abraziju	odlična IR, BR, SBR, AU, EU
otpornost na niske temperature	odlična IR, BR, Si
otpornost na atmosferske utjecaje	odlična EPDM, FKM, CSM, TM, Si
otpornost na ozon	odlična EPDM, FKM, CSM, ECO, TM, Si
otpornost na povišene temperature	odlična EPDM, FKM, Si
otpornost na plamen	odlična FKM, CR

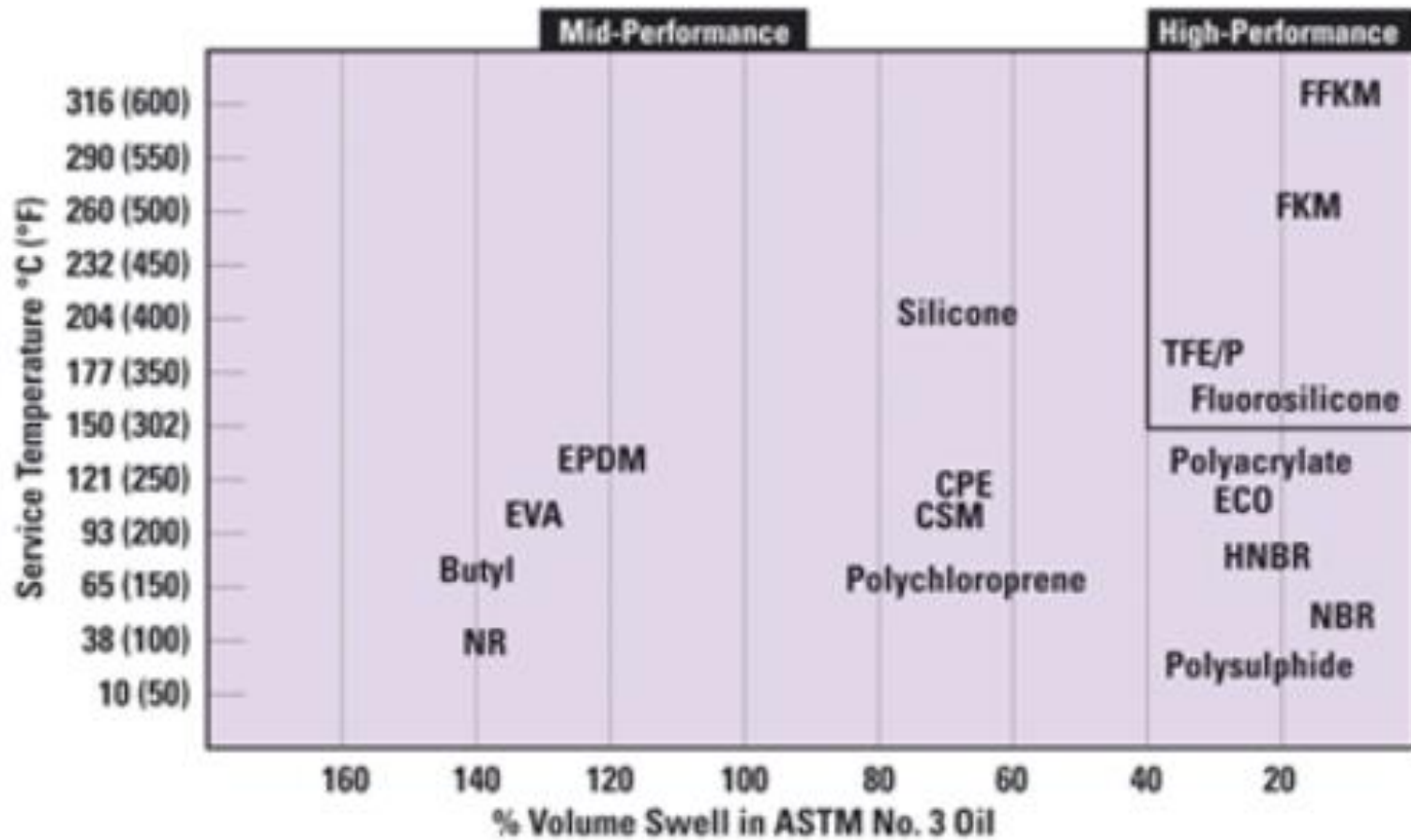
Usporedba svojstava pojedinih vrsta guma

<https://www.phelpsgaskets.com/useful-resources/general-properties-of-elastomers>

Kemijska otpornost guma

<https://www.customadvanced.com/chemical-resistance-chart.html>

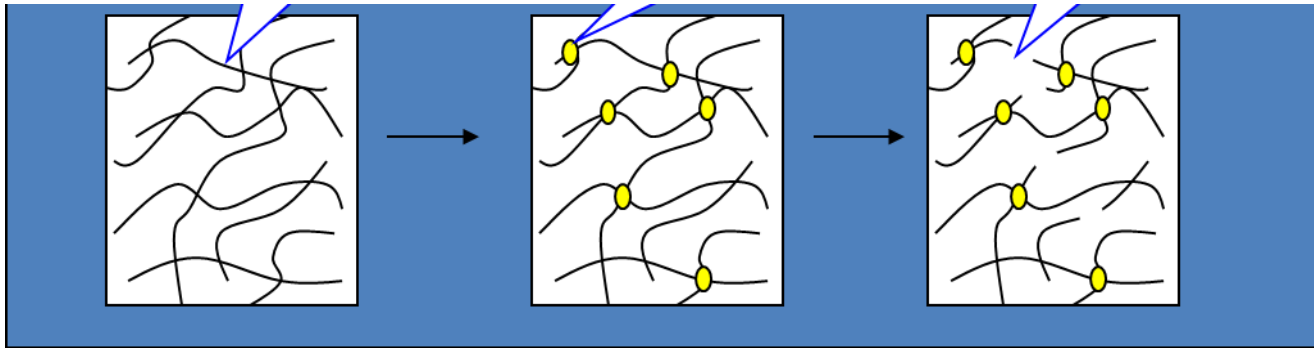
<http://www.dupontelastomers.com/autofocus/a3/chooseRight.html>



RECIKLIRANJE GUME

Guma - materijal dobiven vulkanizacijom kaučuka kod kojeg dolazi do kemijskog povezivanja polimernih lanaca pri čemu nastaje umreženje.

- gumu nije moguće taljenjem prevesti u novi proizvod jer se ne može rastaliti
- umreženi polimeri (gume) ne mogu se otopiti, samo bubre do određenog stupnja u odgovarajućem otapalu
- iz navedenih razloga, postupak **recikliranja gume zahtjevniji je** nego što je to slučaj kod plastike



Nastala umreženja onemogućuju taljenje i otapanje materijala stoga je potrebno provesti devulkanizaciju, tj. cijepanje umreženja (degradaciju) da bi se dobio kaučuk koji se ponovo može koristiti kao sirovina za dobivanje gumenih proizvoda.

Zakonski okvir

- **Pravilnik o gospodarenju otpadnim gumama**
 - propisuje gospodarenje otpadnim gumama (skupljanje, skladištenje, oporavak)
 - osiguranje sredstava za gospodarenje otpadnim gumama (naknade)
 - način vođenja podataka o gospodarenju otpadnim gumama

https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2016_12_113_2493.html

- **Otpadna guma - svaka vrsta otpadne gume koju posjednik radi oštećenja, istrošenosti ili drugih uzroka ne može upotrebljavati te je odbacuje ili namjerava odbaciti**
- **Otpadne gume moraju se reciklirati!**
- **Postupak recikliranja ima prednost u odnosu na energetski oporavak.**
- **Reciklažom otpadnih guma mora se obuhvatiti najmanje 70 % količine otpadnih guma (*određuje se na temelju uvezene količine u prethodnoj godini*)**

Smatra se da se 70 % gume u upotrebi koristi za automobilske gume.

Otpadne gume čine:

- otpadne gume osobnih automobila
- autobusa
- teretnih automobila
- kombiniranih automobila
- mopeda, motocikala
- radnih strojeva
- radnih vozila i traktora
- zrakoplova i drugih letjelica



Prikupljanje:

- ovlašteni sakupljači za određeno područje (županija i šire)
- vulkanizeri, veliki prijevoznici, radionice i sl.
- **ako se ne zbrinu, odbačene otpadne gume predstavljaju i opasni otpad**

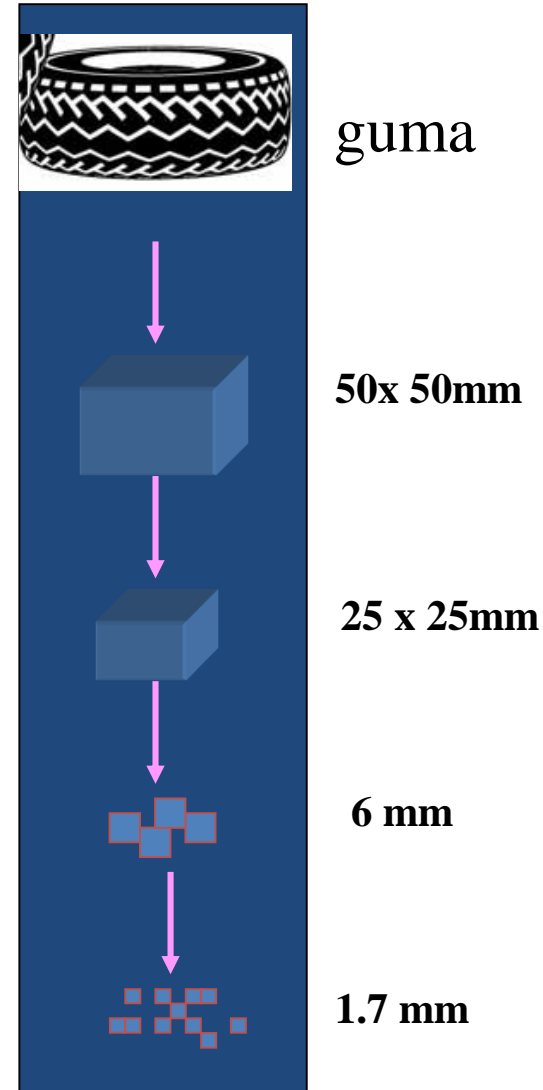
- **Recikliranje** gume podrazumijeva **recikliranje vulkanizirane** (umrežene) gume što iznosi 94 % od ukupne primjene, a ostalih 6 % odnosi se na neumrežene elastomere
- Uz gume za vozila, gumeni otpad čine: gumena crijeva, različite brtve te različiti gumeni proizvodi ojačani vlaknima.
- Recikliranje guma zahtjevan je i složen postupak pa se dio reciklira, a dio se spaljuje – energetska oporavlja.
- Upotreba **kompozitnih guma** u proizvodnji guma za vozila te njihovo *ojačavanje vlaknima i čelikom* otežava recikliranje i ponovnu upotrebu
- Nekontroliranim **spaljivanjem** guma dolazi do onečišćenja okoliša - kao produkti gorenja mogu nastati različiti aromatski spojevi (benzen, toluen), hlapljivi organski spojevi (VOCs) te drugi štetni produkti jer gume mogu sadržavati sumpor, klor i dušik.

Recikliranje odpadnih guma

- **Nekoliko tehnoloških postupka recikliranja gume što podrazumijeva ponovnu upotrebu gume:**
 - mehanički proces - mehaničko usitnjavanje gume – upotreba:
 - punila u novim gumama
 - čestice gume s vezivom
 - kemijski procesi
 - devulkanizacija
 - tretiranje površine gume
 - termokemijski proces
 - dobivanje goriva (ulja)
 - dobivanje plina –piroliza
 - proces uz primjenu mikrovalova
 - spaljivanje: dobivanje energije
 - biološki proces

Mehanički proces

- Mehaničko usitnjavanje gume proces je koji se sastoji od 4 koraka:
 - mljevenja
 - razdvajanja
 - granuliranja
 - razdvajanja
- Ovim postupkom dobivaju se visokokvalitetne čestice gume (1,7 mm) čistoće 98-99 %, uklonjena vlakna i čelik
- ovako usitnjena guma koristi se kao punilo ili se proizvode novih proizvodi iz čestica gume povezanih vezivom



1. u **sjekaču** se gume usitnjavaju na veličinu **50 x 50 mm**
2. slijedi **razdvajanje vlakana i komada gume** koji se ujedno razvrstaju po veličini - veći se komadi vraćaju natrag u sjekač
3. komadići odgovarajuće veličine dalje se prenosi u „**finiji**” **sjekač** - usitne se na veličinu **25 x 25 mm**
4. potom guma prolazi preko magnetske trake gdje se ukloni **90-95 % čelika** iz guma
5. slijedi daljnje usitnjavanje u **granulatoru – do 6 mm**
6. ponovo se **odvaja metal** na magnetskoj traci te se **izdvajaju zaostale pahulje vlakana** ciklonom
7. gumene čestice dalje se usitnjavaju u **granulatoru – 1,7 mm**

Zbog ojačanja čelikom, recikliranje gumom vrlo je zahtjevan proces koji zahtijeva posebnu opremu velike snage.

Usitnjavanje gume može se provoditi na:

1. sobnoj temperaturi
2. niskim temperaturama (kriogeni postupak)
3. pod visokim tlakovima

Tijekom usitnjavanja nužno je hlađenje da bi se spriječilo spontano zapaljenje zbog razvijanja velikih količina topline tijekom procesa.

Primjena mljevene gume

1. Punilo

- **U asfaltu** – do 60 %
- **U proizvodnji gume** – do 10 % (*inertno punilo –povećava viskoznost, a smanjuje čvrstoću*)
- **U auto- gumama** – do 1,5 %

2. Čestice gume s vezivom

- **Vezivo: uretanske ili epoksi smole - različite podloge**
(dječja igrališta, staze, prostirke, otirači, atletske staze)
- **Vezivo: termoplast – polietilen**
Porozna crijeva za natapanje
 - takva crijeva sastoje se od 70 % čestica gume i 30 % polietilena
 - crijeva se proizvode ekstrudiranjem, a uslijed nemješljivosti dolazi do razdvajanja i nastajanja poroznih crijeva - navodnjavanje

3. Ploče za zvučnu izolaciju

4. Umjetni grebeni – kao staništa za ribe

5. Plivajući dokovi

6. Asfaltna guma – do 20 % kod izgradnje cesta



Tyre turned ottoman



we love creative recycling!

RAZLIČITI TEHNOLOŠKI POSTUPCI RECIKLIRANJA GUME

- **Lancaster-Banbury proces** - jedan od najstarijih procesa
 - gumeni otpad, oslobođen od vlakana, miješa se sa sredstvom za oporavak (neke vrste ulja ili asfalt) i melje velikom brzinom kod visokih tlakova.
 - materijal dostiže temperature od 250 °C za 3-12 minuta, potom se hladi, očisti i profiltrira (ocijedi)
- **Toyota** je razvila proces kojim se nevulkanizirana guma, mljevena guma, plastifikacijsko ulje i sredstvo za oporavak pomiješaju u omjeru 100:30:10:1 te se zajedno mastificiraju u mlinu ili ekstruderu
 - dobije se mješavina koja sadrži **devulkaniziranu gumu**
- Guma se dodaje u ekstruder i to 10 kg/h, zatim se hladi u vodenoj kupelji, brzina rotacije vijaka je 100-400 rpm, a temperatura od 50 do 400 °C

- ***De-Link proces*** podrazumijeva miješanje fino mljevenog gumenog praha s tzv. De-Link smjesom kemikalija u mlinu ili mikseru kod sobne temperature - **devulkanizacija**
Čvrstoća i otpornost na kidanje materijala dobivenog miješanjem 30 % tako reciklirane gume s originalnom gumom jednaka je onoj koja se dobije iz originalne gume, ali su neka druga svojstva nešto više narušena u odnosu na originalnu gumu

Postupci kemijske devulkanizacije- miješanje gumenog praha sa ***sredstvom za oporavak*** (peptizer) - najčešće korištena sredstva za oporavak su: disulfidi; arildisulfid (difenildisulfid, tiofenol i njihove cinkove soli i merkaptani).

- sredstvo za oporavak koristi se za cijepanje umreženja,
- metoda se kombinira s toplinskom i/ili mehaničkom energijom zbog ubrzanja procesa

- **Nedostatak** kemijske devulkanizacije - toksičnost kemikalija koje se upotrebljavaju kao i uvjeti kod kojih se devulkanizacija provodi – zahtjevni i skupi procesi (visoke temperature, tlakovi, snaga za pokretanje opreme).

- ***Heater/Pan proces*** utjecaj topline u kombinaciji s kemijskim sredstvima gdje se cijepaju umreženja i dolazi do plastifikacije gumenog otpada – termokemijski proces

Mljevena guma podvrgava se tlaku para kemikalija 48 sati, uz dodatak sredstva za oporavak koji taj proces skraćuje na 5-10 sati, na temp. od 180 °C

Ovaj proces može oporaviti veliki broj različitih vrsta guma, no zapravo je predugačak za praktičnu primjenu

- ***Digester ili alkalni proces*** vrlo je važan jer omogućuje recikliranje ojačanog gumenog otpada (gumeni otpad s vlaknima) – termokemijski proces

Vlakna iz ojačanog gumenog otpada prvo se uklanjaju miješanjem u alkalnoj vodenoj otopini ili plastifikacijskom ulju.

Mješavina se zagrijava uz miješanje u autoklavu na temperaturi od 180 do 210 °C, 5-24 sata,

Nedostatak ovog procesa - duljina trajanja i onečišćenje koje pritom nastaje uslijed upotrebe kemikalija

Proces uz primjenu mikrovalova

- **mikrovalovi se mogu primijeniti za devulkanizaciju guma**

Materijal se zagrijava u mikrovalnoj komori gdje apsorbira mikrovalove preko dipolnih rotacija ili ionske vodljivosti.

Dipolna rotacija vrlo je važna za zagrijavanje polarnog materijala kao što su nitriline i polikloroprenske gume.

Zagrijavanje nepolarnih materijala kao što je EPDM i SBS primjer je indirektnog procesa zagrijavanja preko čađe.

Prisutna čađa u nepolarnim gumama omogućuje apsorpiranje mikrovalne energije.

Energijsko recikliranje

- Otpadne gume mogu poslužiti kao dobar izvor energije: imaju kalorijsku vrijednost 32 MJ/kg (drvo: oko 15 MJ/kg, prirodni plin: 43 MJ/kg)
- **u cementnim pećima** - temperatura plamena: oko 2200 °C, tada je temperatura materijala 1400–1500 °C, pepeo se koristi za proizvodnju cementa
Spaljivanje otpada u rotacijskim pećima za proizvodnju cementnog klinkera sve je više korišten način za zbrinjavanje otpadnih materijala, a posebno za polimerne materijale kao što su gume i ambalaža.
- Emisija plinova (CO₂ i NO₂) manja je nego pri izgaranju ugljena.

Biološki proces

- Biološka devulkanizacija (biorazgradnja) vrlo je zanimljiva i bila bi ekološki vrlo prihvatljiva, no potrebno je uložiti puno truda da se nađu odgovarajući mikroorganizmi za takav proces.
- **Mikroorganizmi** testirani za devulkanizaciju gume prvenstveno su efikasni za prirodnu i stirenbutadiensku gumu: bakterije *Nocardia* i *Thiobacillus*

Devulkanizacija je primijećena samo na površini gume i to svega 4,7 % od ukupnog sumpora oksidirano je u sulfat za 40 dana.

Proces je još uvijek daleko od industrijske primjene.

Hvala na pažnji



15. i 22. siječnja 2024. – seminarski radovi

**18. prosinca 2023. – 2. kolokvij,
Vijećnica 2, *Zagrepčanka*, od 14:00 do 15:00**