Recikliranje otpadne gume

Lonjak, Dario

Master's thesis / Diplomski rad

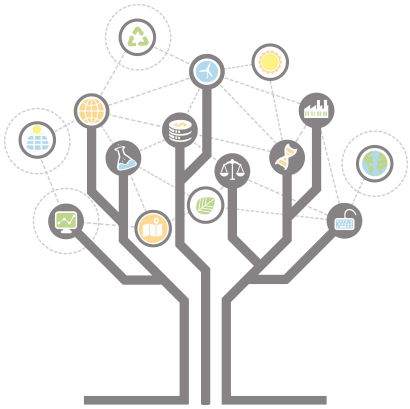
2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:101665

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Recikliranje otpadne gume

Lonjak, Dario

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:101665

Rights / Prava: In copyright

Download date / Datum preuzimanja: **2020-11-19**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DARIO LONJAK

RECIKLIRANJE OTPADNE GUME

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

RECIKLIRANJE OTPADNE GUME

KANDIDAT:
DARIO LONJAK

MENTOR:
Doc.dr.sc. ANITA PTIČEK SIROČIĆ

VARAŽDIN, 2016.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

RECIKLIRANJE OTPADNE GUME

(naslov diplomskog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc.dr.sc. Anite Ptiček Siročić.**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 05.09.2016.

DARIO LONJAK

(Ime i prezime)

(Vlastoručni potpis)

Sažetak

Dario Lonjak, RECIKLIRANJE OTPADNE GUME

Uzorci polimernih mješavina NR/SBR gume i gumenog granulata pripremljeni su prešanjem u laboratorijskoj preši. Određivanje reoloških svojstava uzoraka provedeno je na reometru i munimetru. Također, uzorcima su ispitana i mehanička svojstva odnosno prekidna čvrstoća, prekidno istezanje, daljnje zarezivanje, tvrdoća te odbojna elastičnost. Rezultati su pokazali da dodatak punila (gumeni granulat) ima utjecaj na mehanička i reološka svojstva svih uzoraka. Uzorci pripremljeni s većim udjelom gumenog granulata pokazuju smanjenje vrijednosti reoloških i mehaničkih svojstava u odnosu na uzorak bez gumenog granulata.

Ključne riječi: polimerne mješavine, elastomeri, gumeni granulat, mehanička svojstva, reološka svojstva

Zahvala

Zahvaljujem mentorici doc.dr.sc. Aniti Ptiček Siročić koja je svojim znanstvenim i stručnim savjetima oblikovala ideju i pomogla mi u izradi diplomskog rada. Također, zahvalu upućujem tvrtki „Gumiimpex – GRP, Varaždin“, posebice gosp. Franju Florijaniću na ustupljenom vremenu pri izradi eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Posebno se želim zahvaliti svojim roditeljima koji su me tokom čitavog školovanja podupirali i poticali moju težnju ka ostvarivanju sve viših i viših ciljeva.

Želim se zahvaliti i svim djelatnicima Geotehničkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu koji su svojim radom pomogli u stjecanju znanja o inženjerstvu okoliša.

Na kraju, želim se zahvaliti kolegi, dragom prijatelju Luki Radetiću na nesebično izdvojenom vremenu i pomoći tijekom studiranja, također i svim drugim kolegama koji su mi vrijeme provedeno na fakultetu uljepšali svojim prisustvom i pomogli da to vrijeme smatram najljepšim dijelom svog života.

Sadržaj

1. **UVOD** 1

2. **OPĆI DIO** 2

2.1. Polimeri i polimerni materijali 2

2.1.1. Elastomeri 6

2.2. Polimerne mješavine 10

2.2.1. Postupci prerade polimera 12

2.2.2. Karakterizacija polimernih materijala 18

2.3. Recikliranje otpadne gume 19

2.4. Sustav gospodarenja otpadnim gumama 24

2.5. Recikliranje otpadnih guma u tvrtci „Gumiimpex – GRP“, Varaždin 27

3. **EKSPERIMENTALNI DIO** 32

3.1. Priprava uzoraka 32

3.2. Metode karakterizacije 33

3.2.1. Reološka svojstva 33

3.2.2. Mehanička svojstva 34

4. **REZULTATI I RASPRAVA** 37

4.1. Rezultati i rasprava reoloških svojstava 37

4.2. Rezultati i rasprava mehaničkih svojstava 38

5. **ZAKLJUČAK** 41

6. **LITERATURA** 42

1. UVOD

U posljednjih pola stoljeća, polimeri i polimerni materijali zauzeli su nezamjenjivo mjesto u industriji i društvu zahvaljujući velikoj raznolikosti svojstava poput čvrstoće, trajnosti, prilagodljivosti te povoljnom odnosu cijena – svojstvo te su pronašli primjenu u gotovo svim segmentima ljudskog života. U polimere spadaju elastomeri, odnosno visoko elastični materijali koji su još poznati pod nazivom gume. Prirodna guma (prirodni kaučuk) poznata je još od naroda Azteka i Maja koji su skupljali mliječni lateks kaučuka za izradu vodootporne obuće i loptica za igru. Mliječni lateks drva „Hevea brasiliensis" dobio je naziv *caoutchouc*, a tako su ga nazvali Indijanci budući da taj izraz znači „drvo koje plače". Prirodna guma prvi put je vulkanizirana 1839. godine kada se slučajno našla u dodiru s sumporom pri čemu je došlo do umrežavanja molekule prirodne gume. Budući da je nakon toga materijal imao miris po vulkanu, proces umrežavanja nazvan je vulkanizacija [1, 2].

Ipak, put od otkrića gume pa sve do njene komercijalne upotrebe bio je vrlo dug i često praćen zabludama i greškama. Danas se guma koristi u svim granama industrije, poljoprivrede, zrakoplovstvu, medicini itd. Proizvodnja guma, ali i njihova potrošnja stvara velike količine gumenog otpada koji iz godine u godinu raste čime se stvara veliki pritisak na okoliš. Stoga je, sukladno Direktivi 1999/31/EC [3] svako odlaganje otpadnih guma u okoliš potpuno zabranjeno pa je količina otpadnih guma znatno porasla. Također, Direktivom 2008/98/EC [4] propisana je hijerarhija gospodarenja otpadom prema kojoj je najpoželjnija prevencija, zatim slijedi priprema za ponovnu uporabu, recikliranje, druge potrebe (materijalne i energetske svrhe) te zbrinjavanje.

Kod gospodarenja otpadnim gumama u Republici Hrvatskoj najviše pažnje pridaje se recikliranju otpadne gume te upotrebi recikliranog materijala za proizvodnju novog proizvoda. Prva tvrtka u Republici Hrvatskoj koja započinje djelatnost recikliranja otpadnih guma je Gumiimpex - GRP iz Varaždina. Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj recikliranog gumenog granulata na mehanička i reološka svojstva polimerne mješavine prirodne gume (NR)/stiren butadien gume (SBR).

2. OPĆI DIO

2.1. Polimeri i polimerni materijali

Riječ *polimer* je složenica koja potječe od grčkih riječi: *poli* (grč. πολγ - mnogo) i *meros* (grč. μερος - dio), a prvi put ju je upotrijebio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius još davne 1833. godine nazvavši tako kemijske spojeve jednakog sastava, a različitih molekularnih masa. Prema tome, polimeri su materijali izgrađeni od organskih makromolekula koje nastaju uspostavljanjem kemijskih veza jednostavnijih molekula organskih spojeva, tzv. monomera. Svojstva im ovise o strukturi makromolekula pa polimerne materijale dijelimo na nekoliko načina i skupina [5-7]:

- prema podrijetlu
  - prirodni polimeri (celuloza, škrob, sintetska guma, kaučuk…)
  - sintetski polimeri (polietilen, plastomeri, elastomeri, duromeri…)

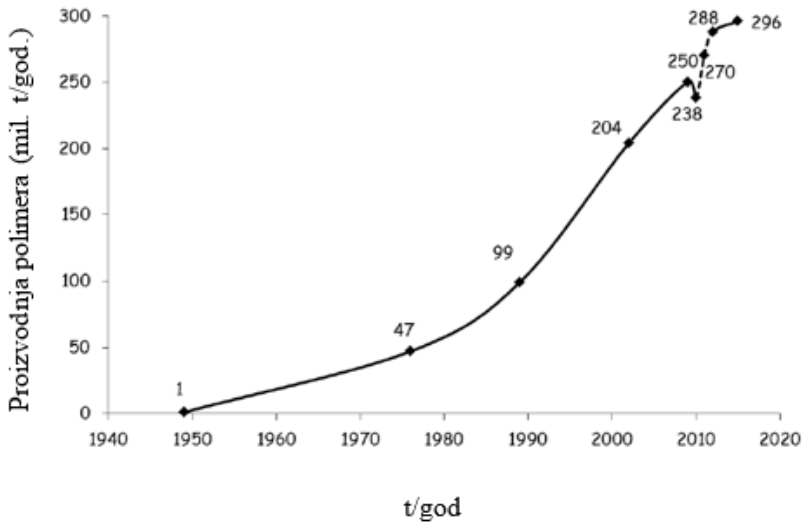
- prema fizičkim svojstvima
  - elastomeri
  - vlakna
  - plastične mase (polimerni materijali)

- prema načinu prerade
  - termoplastični polimeri
  - termostabilni polimeri

- s obzirom na strukturu
  - linearni polimeri
  - razgranati polimeri
  - umreženi polimeri

- s obzirom na građu makromolekule
  - homopolimeri
  - kopolimeri

Proizvodnja i potrošnja polimernih materijala svake godine se povećava te danas prelazi preko 250 milijuna t/god. (Slika 1). Polimerni materijali imaju široku primjenu u različitim ljudskim djelatnostima poput građevinarstva, tekstila, medicine, proizvodnje deterdženata, lijekova itd [5-9].



Slika 1. Vremenski tijek svjetske proizvodnje polimera [9]

Prosječan godišnji porast proizvodnje u posljednjih 60 – tak godina iznosi 9 % [9]. Razlog tome jest životni standard i poboljšanje uvjeta življenja u dosad nerazvijenim zemljama. Danas se u svijetu koristi mnogo polimera, a najčešće korišteni polimeri prikazani su u tablici 1. Navedene oznake polimera izvedene su iz engleskog jezika i međunarodno su prihvaćene [10].

Tablica 1. Najčešće korišteni polimeri [10]

Oznaka	Naziv na hrvatskom	Vrsta[1]	Oznaka	Naziv na hrvatskom	Vrsta[1]
ABS	akrilnitril/butadien/stiren	P, K	PI	poliimid	P
ASA	akrilnitril/stiren	P, K	PIB	poliizobutilen	P
BR	butadienski kaučuk	E	PMMA	poli(metil-metakrilat) *(pleksiglas)*	P
CA	celulozni acetat	P	POM	poli(oksimetilen)	P
CN	celulozni nitrat *(celuloid)*	P	PP	polipropilen	P
CR	polikloroprenski kaučuk	E	PPO	poli(fenilen oksid)	P
EP	epoksidna smola	D	PPS	poli(fenil-sulfid)	P
NBR	akrilonitril/butadien kaučuk	E, K	PS	polistiren *(polistirol)*	P
NR	prirodni kaučuk	E	PSU	polisulfon	P
PA	poliamid *(najlon)*	P	PTFE	poli(tetrafluor-etilen) *(teflon)*	P
PBT	poli(butilen-tereftalat)	P	PUR	poliuretan *(linearni)*	EP
PC	polikarbonat	P	PVC	poli(vinil-klorid)	P
PE	polietilen	P	PVDF	poli(viniliden-fluorid)	P
PEEK	poli(eter-eter-keton)	P	SAN	poli(stiren/akrilonitril)	P, K
PEI	poli(eter-imid)	P	SBR	stiren-butadien kaučuk	E, K
PET	poli(etilen-tereftalat)	P	TPUR	poliuretan *(elastoplastomerni)*	EP
PF	fenol-formaldehidna smola *(bakelit)*	D	UP	nezasićena poliesterska smola	D

[1] P –plastomer, D – duromer, E – elastomer, EP – elastoplastomer, K - kopolimer

Svojstva polimera mogu se modificirati aditivima (npr. smanjenje cijene konačnih proizvoda, produljenje vijeka trajanja proizvodnje itd.). Upotreba aditiva ovisi o vrsti polimera u koji se dodaje aditiv, o procesu homogenizacije te mjestu i načinu pripreme gotovog proizvoda. Najvažniji aditivi su [5]:

a) Omekšivači ili plastifikatori

Dodaju se plastomerima za poboljšanje elastičnosti pri tečenju taline, smanjuju čvrstoću, toplinsku postojanost, postojanost oblika, postojanost na djelovanje otapala, staklište otapala te viskoznost taline [5].

b) Punila

Punila su dispergirani, praškasti ili kuglasti dodatci te vrlo kratka vlakna koja se drugim polimerima dodaju u svrhu poboljšanja mehaničkih svojstava i

oblikovljivosti (tvrdoća, žilavost, čvrstoća, električna i toplinska vodljivost…). Dijele se na [10]:

- Anorganska punila

  Prahovi: sprašeni anorganski spojevi ($CaCO_3$, $MgCO_3$, CaO i ZnO)

  Vlakna: staklena, mineralna

- Organska punila

  Prahovi: drvo, plastični otpad

  Vlakna: prirodna, sintetička

c) Ojačala

Kratka i duga vlakna koja mogu biti staklena, grafitna, ugljična, aluminijska i viskozna. Dodaju se u polimernu osnovu u količini od 5 – 25 % te povećavaju čvrstoću polimernih materijala [5].

d) Bojila

Topljiva u organskim otapalima, imaju široku paletu nijansi te su mješljiva s polimerima. Poboljšavaju vizualni izgled proizvoda. Ponekad se koriste organski i anorganski pigmenti [5].

e) Antistatici

Dodaju se polimernim materijalima s ciljem povećanja električne vodljivosti površine na čiji način se sprječava nastajanje elektrostatičkog naboja. Najčešći antistatik je voda koja se adsorbira na površini i s onečišćenjem stvara vodljivi površinski sloj [5].

f) Maziva

Dodaju se radi sprječavanja lijepljenja proizvoda za površine alata koji se koriste u njihovoj izradi (ulja i voskovi). Mogu biti mineralna (proizvedena preradom nafte) i prirodna (biljnog ili životinjskog podrijetla) maziva [10].

g) Stabilizatori

Usporavaju starenje, odnosno usporavaju razgradnju polimera tijekom vremena. Postoje UV stabilizatori koji ometaju štetni utjecaj ultraljubičastog

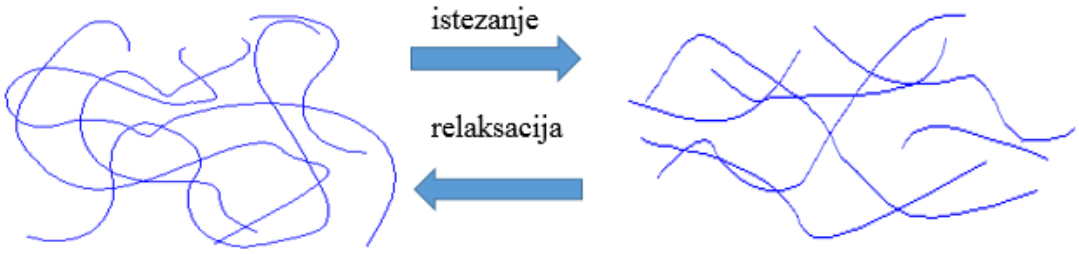
zračenja (Sunce) te antioksidansi koji ometaju štetni utjecaj kisika (atmosfera) [10].

h) Pjenila

Upotrebljavaju se kod materijala koji je šupljikave (ćelijasta struktura) građe. Zagrijavanjem pjenila stvaraju se mjehurići plina unutar polimerne osnove koji izlaze iz nje tvoreći otvoreni tip ćelija ili ostaju uklopljeni u stvrdnutom polimeru i nastaje zatvoreni tip ćelija [5].

2.1.1. Elastomeri

Elastomeri su polimerni materijali koji podnose velike deformacije uslijed djelovanja sile s time da se nakon prestanka djelovanja sile polimerni materijal vrati u prvobitno stanje ili oblik (Slika 2). Osnovno svojstvo elastomera je elastičnost, odnosno potpun oporavak materijala nakon deformacije [5].



Slika 2. Promjena oblika elastomernih makromolekula djelovanjem sile istezanja

Svojstva elastomera ovise o svojstvima osnovnih lanaca polimera, međumolekularnim vezama lanaca te zastupljenosti kovalentnih veza atoma lanaca polimera. Da bi materijal uopće bio visoko elastičan, međumolekularne veze ne smiju biti prejake i ne smiju se formirati kristalna zrna. Makromolekule moraju biti dovoljno duge s time da postoji mogućnost rotiranja lanaca oko svojih veza. Rotacija mora biti slobodna tako (podliježe Brownovom gibanju) da molekule poprimaju različite oblike. Također, između molekula mora djelovati van der Waalsova sila kako bi se slobodna molekula s druge strane slobodno reverzibilno kretala jedna pored druge [2, 5, 10].

Prilikom povezivanja linearnih polimernih lanaca, uz dodatak umreživača (npr. sumporni spojevi, metalni hidroksidi) dolazi do strukturnih promjena. Takav proces međusobnog povezivanja naziva se vulkanizacija (Slika 3) [11].

Slika 3. Prikaz umreženja tijekom procesa vulkanizacije

Umrežavanjem nastaju labave i guste mreže, ovisno o broju povezanih polimernih lanaca. Polimerizacijom kratkih lanaca nastaju guste mreže (krute, nefleksibilne i lomljive) dok polimerizacijom dugih lanaca nastaju labave mreže (vrlo elastične). Elastičnost materijala može se opisati Hookovim zakonom. Hookov zakon definiran je kao odnos naprezanja, modula elastičnosti i istezanja [5].

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

gdje je: σ - naprezanje

E - modul elastičnosti

ε - istezanje

Guma

Guma (Slika 4) je najpoznatiji polimerni materijal iz skupine elastomera dobiven vulkanizacijom kaučuka te je izuzetno mehanički čvrsta i žilava. Osim svojstva elastičnosti, gume posjeduju i druga povoljna svojstva npr. neki gumeni materijali nepropusni su na vodu i zrak, postojani na visokim i niskim temperaturama itd. Osnovna sirovina za proizvodnju gume prirodni je ili sintetski kaučuk, koji zbog svojih

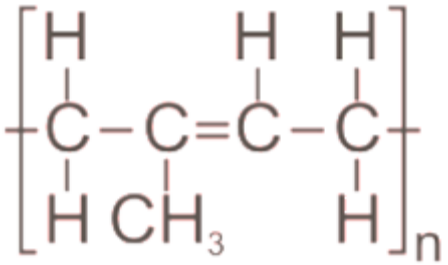
nepovezanih lančastih makromolekula procesom zagrijavanja postaje ljepljiv i mekan, a na nižim temperaturama lomljiv i tvrd. Međutim, procesom vulkanizacije makromolekularni lanci međusobno se povezuju te se dobiva guma, materijal najšire tehničke primjene. Od gume se izrađuje na tisuće različitih artikala poput obuće, brtve, cijevi, zračnica, zaštitnih podloga… [12, 13].

Slika 4. Primjer korištenja gume

Prirodni kaučuk (NR)

Prirodni kaučuk se u prirodi nalazi u soku stabla kaučukovca (lat. „*Hevea braziliensis*“) – „lateksu“ (Slika 5). Lateks je mliječni sok nastao produktom metabolizma kaučukovca koji sadrži 30 – 40 % prirodnog kaučuka (poliizopren) (Slika 6), 5 % krutih tvari (proteini, lipidi, anorganske soli itd.), dok ostatak čini voda. Lateks se dobiva urezivanjem u koru kaučukovca odakle istječe i stalno se skuplja. Sastav i količina ovise o vrsti drveta, sezoni i uzgoju [10, 14].

Slika 5. Kaučukovac s lateksom

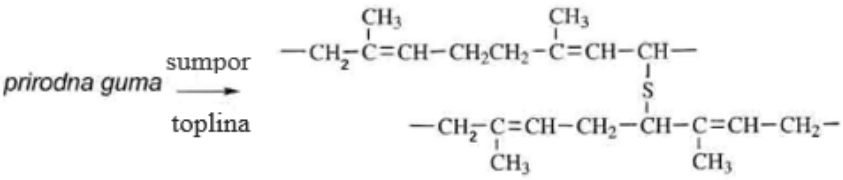


Slika 6. Strukturna formula - poliizopren

Postupak dobivanja prirodnoga kaučuka iz lateksa prikazan je na slici 7.

Slika 7. Shema dobivanja prirodnoga kaučuka

Kako bi se prirodni kaučuk koristio u proizvodnji gumenih proizvoda (npr. automobilska guma) dodaju mu se sredstva za vulkanizaciju (sumpor) i drugi dodatci. Vulkaniziranjem, kaučuk prelazi iz plastičnog u gumasto - elastično stanje pa se nakon tog procesa mijenjaju fizikalno - mehanička svojstva. Kaučuk, čije makromolekule sadrže dvostruke veze vulkanizira se pomoću sumpora, odnosno dolazi do kemijske reakcije u kojoj se po jedan sumporov atom povezuje s dva kaučukova lanca (Slika 8). Za meku gumu dovoljno je oko 3 % sumpora, dok dodatkom sumpora od 35 % i više nastaje tvrda guma [2, 10, 15, 16].

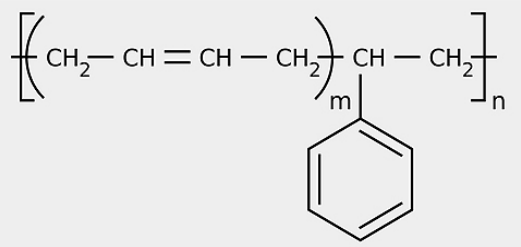


Slika 8. Vulkanizacija prirodne gume

Sintetski kaučuk

Sintetski kaučuk naziv je za polimerni materijal elastomernih svojstava dobiven polimerizacijom određenih monomera (npr. stiren, butadien, etilen…). Sličan je prirodnom kaučuku, međutim, nema tako pravilnu molekularnu građu ni tako dobra elastomerna svojstva, ali se zbog niže cijene i dostupnosti više upotrebljava. U gumu se prerađuje isto kao i prirodni kaučuk, pripravom smjese s dodatcima i procesom vulkanizacije. Najvažniji sintetski kaučuci su stiren – butadien (Slika 9), etilen – propilen, butil, itd. Najvažniji i najviše upotrebljavani sintetski kaučuk je stiren – butadien (SBR)

koji se dobiva procesom polimerizacije u vodenoj emulziji ili otopini. SBR dobiven procesom polimerizacije u vodenoj emulziji po svojstvima je sličan prirodnome kaučuku, lakše se prerađuje, fleksibilniji je na nižim temperaturama, no međutim, manje je otporan na habanje. Procesom polimerizacije u otopini nastaje termoplastični stiren – butadienski kaučuk koji nije pogodan za proizvodnju automobilske gume pa se primjenjuje u izradi gumene odjeće, gumenih proizvoda… (Slika 10) [1, 17].



Slika 9. SBR

Slika 10. SBR proizvodi

2.2. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine dobivaju se miješanjem dvaju ili više polimera s ciljem razvoja novih polimernih mješavina poboljšanih kemijskih i fizikalnih svojstava. Prva saznanja o polimernim mješavinama sežu u 1846. god. kad je Thomas Hancock objavio prvi patent vezano uz polimernu mješavinu prirodne gume i gutaperke nakon čega je uslijedio razvoj polimernih smjesa i mješavina tijekom 80 – tih godina [11, 18].

Struktura polimernih mješavina ovisi o mješljivosti njezinih komponenata. Polimerne mješavine mogu biti mješljive, djelomično mješljive i nemješljive [19].

Mješljive polimerne mješavine (Slika 11) nastaju miješanjem polimera pri čemu dolazi do ispreplitanja molekula jednog polimera sa molekulama drugog polimera s time da moraju postojati interakcije između polimera u mješavini za svladavanje međumolekulne kohezijske sile pojedinog polimera. Mješljivi parovi polimera rezultiraju homogenom mješavinom poboljšanih svojstava [18, 19].

Slika 11. Mješljiva mješavina polimera A (*puna linija*) i B (*iscrtkana linija*)

Nemješljive polimerne mješavine (Slika 12) nastaju miješanjem nemješljivih polimera, a nastali polimerni sustav rezultira heterogenom strukturom (loša svojstva). Kod nemješljivih polimera polimer A stvara odijeljene faze u odnosu na polimer B. Takva mješavina nema zadovoljavajuća primjenska svojstva te ukazuje na lošija mehanička svojstva [18, 19].

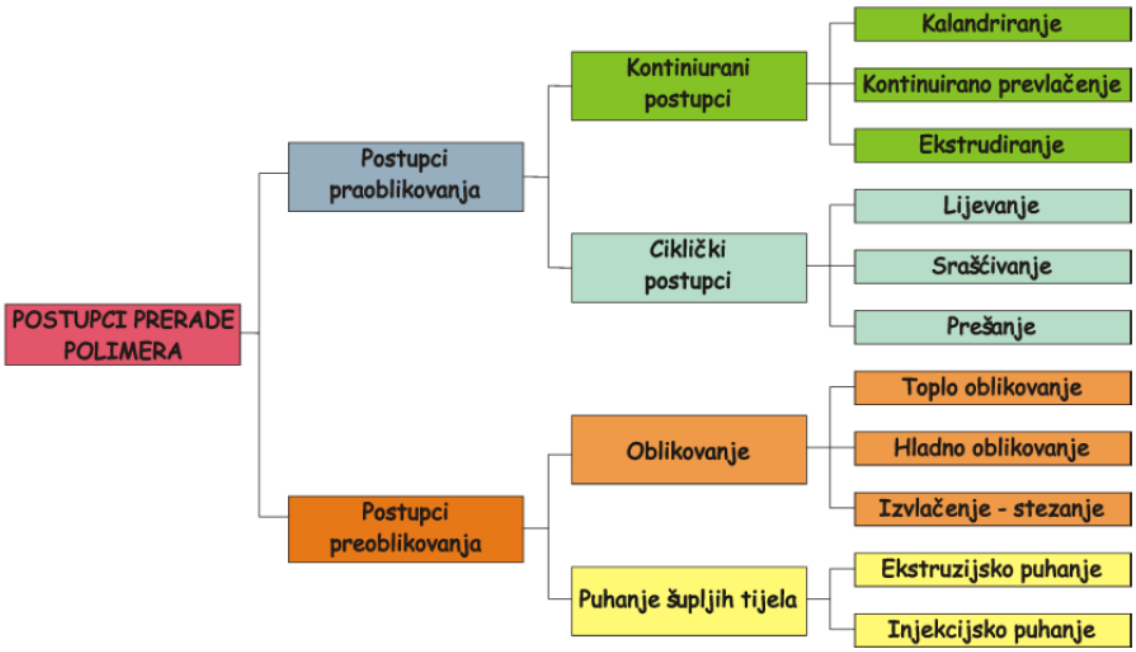
Slika 12. Nemješljiva polimerna mješavina

Nemješljiva polimerna mješavina s dodatkom kompatibilizatora koji uspostavlja interakciju između polimera može postati barem **djelomično mješljiva polimerna mješavina** (Slika 13) čime se dobivaju zadovoljavajuća primjenska svojstva. Djelomično mješljive polimerne mješavine nastaju miješanjem djelomično mješljivih, a kompatibilnih polimera pri čemu nastaje dvofazan heterogen (molekulski nivo) i homogen (makroskopski nivo) sustav. Kompatibilnost polimera podrazumijeva povezivanje dviju faza uspostavljanjem interakcija između polimera što rezultira dobrim fizičkim i mehaničkim svojstvima [18,19].

Slika 13. Djelomično mješljiva mješavina polimera A (*puna linija*) i B (*iscrtkana linija*)

2.2.1. Postupci prerade polimera

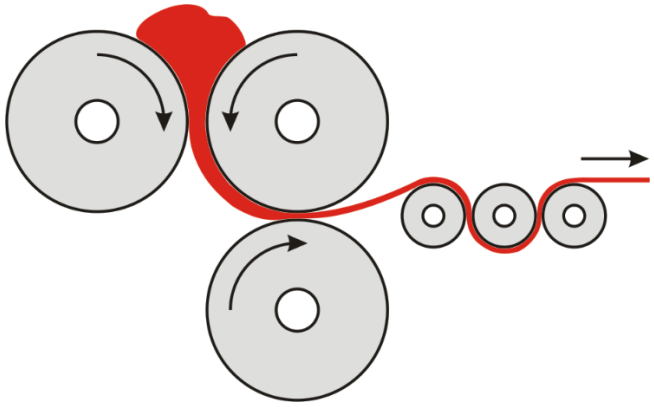
Polimeri su rijetko izravno upotrebljivi za preradu u gotove proizvode pa se često podvrgavaju pripremnim postupcima poput modificiranja i miješanja s različitim dodacima. Tim postupkom dobivaju se tehnički uporabljivi polimerni materijali koji se prerađuju u polimerne proizvode nizom popratnih postupaka. Najčešći postupci oblikovanja ili preradbe proizvoda od polimernih materijala prikazani su na slici 14 [9, 20].



Slika 14. Klasifikacija postupaka preradbe polimera [9]

Kalandriranje

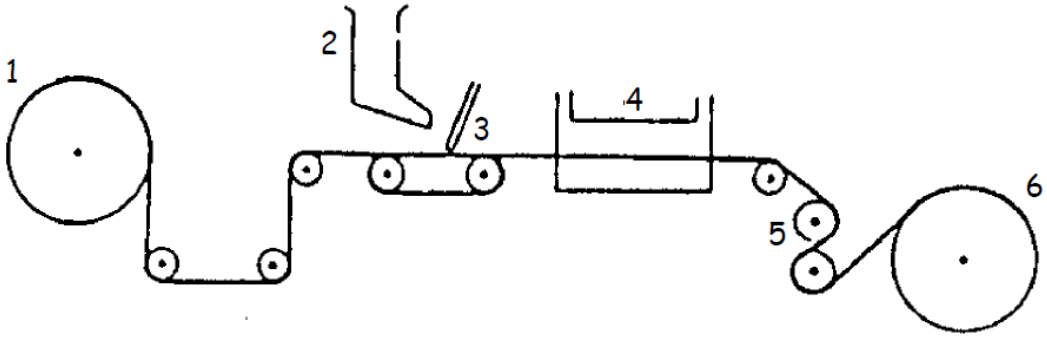
Kalandriranje je proces propuštanja omekšanog polimernog materijala (elastomeri i plastomeri) između zagrijanih valjaka te skrućivanja u zadani proizvod (Slika 15). Proizvod, odnosno kalandrat u obliku traka nastaje očvršćivanjem, procesima geliranja i hlađenja, hlađenja ili umrežavanja. Kalandrirane trake prema debljini dijele se na filmove (debljina < 0,2 mm), folije (debljina 0,2 – 2 mm) i ploče (debljina > 2 mm) [9, 20].



Slika 15. Postupak kalandriranja

Kontinuirano prevlačenje

Kontinuirano prevlačenje ili oslojavanje (Slika 16) je postupak kojim se polimer nanosi na podlogu u obliku trake. Za prevlačenje se koriste otopine, disperzije ili taline polimernih materijala koji se mogu lijevati. Pri prevlačenju se kontrolira samo debljina sloja. Polimer koji je prikladan u takvom obliku preradbe je polivinil – klorid (PVC) [9, 20].

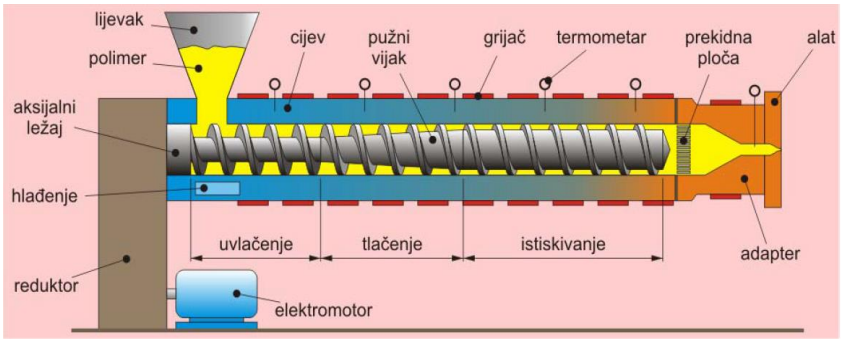


Slika 16. Postrojenje za prevlačenje

1 – valjak za odmotavanje podloge, 2 – spremnik polimera, 3 – uređaj za nanošenje i nož, 4 – komora za geliranje, 5 – valjci za hlađenje, 6 – valjak za namotavanje

Ekstrudiranje

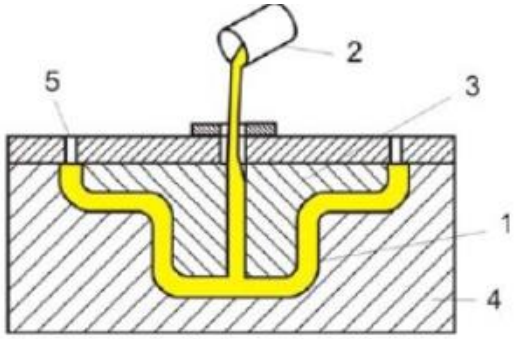
Ekstrudiranje je kontinuirani proces protiskivanja zagrijanog i omekšanog polimera kroz mlaznicu. Kroz lijevak polimerni materijal ulazi u cilindar ekstrudera (Slika 17) gdje ga zahvaća pužni vijak i potiskuje prema glavi. Kalup za ekstrudiranje oblikuje talinu u poluproizvod određenog presjeka jednolične strukture i kvalitetne površine. Istisnuti polimer očvršćuje u tvorevinu procesom hlađenja, polimerizacije i/ili umrežavanjem [10, 20, 21].



Slika 17. Ekstruder

Lijevanje

Lijevanje je postupak preoblikovanja ulijevanjem niskoviskoznih tvari u temperirani kalup. Lijevaju se polimeri u obliku otopine ili kapljeviti monomer, disperzije, paste itd. Čvrsti polimerni materijal nastaje u kalupu isparavanjem otapala, umrežavanjem, geliranjem itd. Najčešće se lijevaju kapljeviti monomeri (Slika 18). Ovim se postupkom mogu proizvesti blokovi, ploče, štapovi i predmeti debljih stijenki ili kompliciranih oblika od termoplasta [9, 13].



Slika 18. Lijevanje kapljevitih monomera

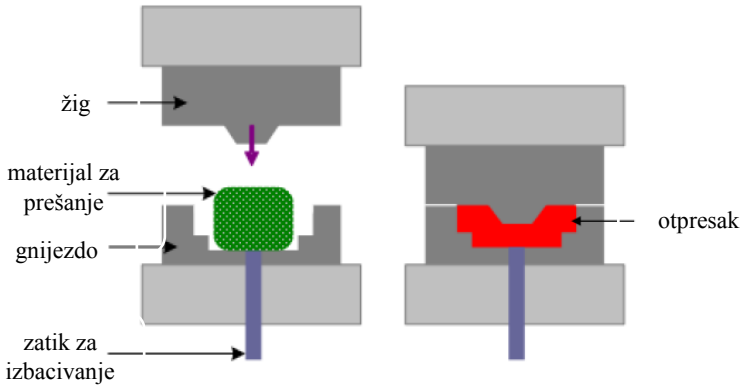
1 – odljevak, 2 – kapljevita smola, 3 – jezgra, 4 – gnijezdo, 5 – zračni odušak

Sraščivanje

Sraščivanje je postupak preoblikovanja polimernih prahova u kalupnoj šupljini spajanjem čestica pri povišenoj temperaturi, a konačni oblik proizvod poprima hlađenjem. Primjenjuje se za polimerne materijale koji ne stvaraju niskoviskoznu taljevinu te za plastomere koji se lako tale. Razlikujemo nasipno sraščivanje koje se primjenjuje za izradu šupljih predmeta te rotacijsko sraščivanje koje se primjenjuje za izradu šupljih predmeta velikog obujma [9].

Prešanje

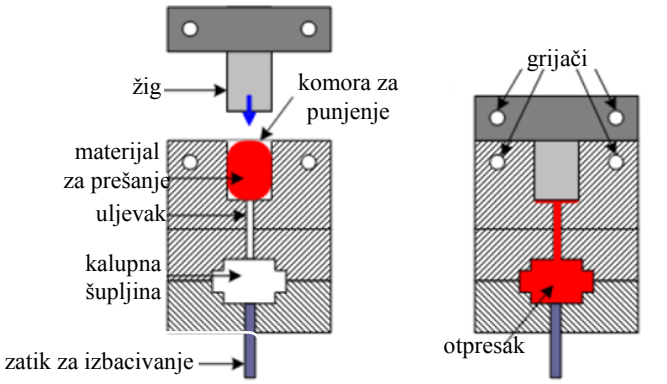
Izravno prešanje (Slika 19) je ciklički postupak preoblikovanja u kojem se prah ili granulat stavlja u temperiranu kalupnu šupljinu u kojem se pod djelovanjem pritiska i topline oblikuje otpresak. Najčešći nedostaci su nemogućnost točnog doziranja te otplinjavanje kalupne šupljine [9].



a) početak preoblikovanja b) završno preoblikovanje

Slika 19. Izravno prešanje

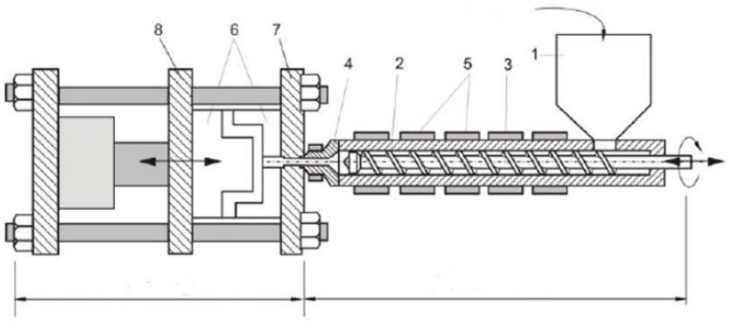
Posredno prešanje (Slika 20) je ciklički postupak preoblikovanja ubrizgavanjem polimerne tvari potrebne viskoznosti u temperiranu kalupnu šupljinu [9].



a) početak preoblikovanja b) završno preoblikovanje

Slika 20. Posredno prešanje

Injekcijsko prešanje (Slika 21) je ciklički postupak preoblikovanja ubrizgavanjem polimerne taljevine potrebne smične viskoznosti u temperiranu kalupnu šupljinu. Tvorevina nastaje hlađenjem, polimerizacijom ili umrežavanjem [9, 22].



Slika 21. Shematski prikaz procesa injekcijskog prešanja

1 – lijevak, 2 – cilindar, 3 – pužni vijak, 4 – uvodnik, 5 – grijači, 6 – kalup, 7 – nepomična ploča, 8 – pomična ploča

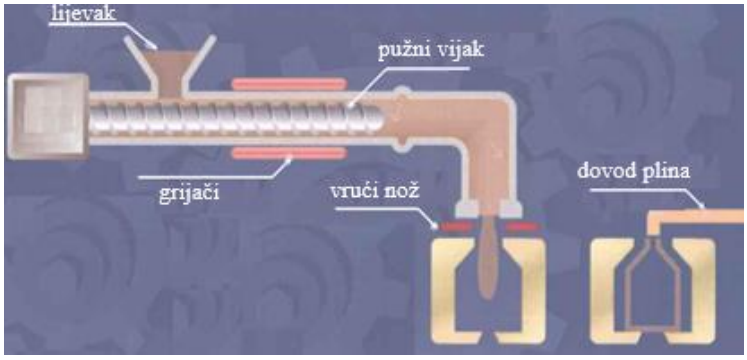
Oblikovanje

Oblikovanje je ciklički postupak obrade polimera tijekom kojeg se bez odvajanja čestica mijenja oblik pripremka (filmovi, folije, ploče). Postignuti oblik učvrsti se hlađenjem ili umrežavanjem. Postoji toplo oblikovanje u kojem pripremak mora biti u gumastom stanju

kako bi se mogao toplo oblikovati (ambalaža za hranu, farmacija, elektronika) te hladno oblikovanje u čvrstom stanju koje se temelji se na hladnom tečenju. Da bi se to ostvarilo potrebno je osigurati znatno veće sile nego kod procesa toplog oblikovanja, a i materijal ne smije biti krt te mora imati visoki modul elastičnosti [9, 13].

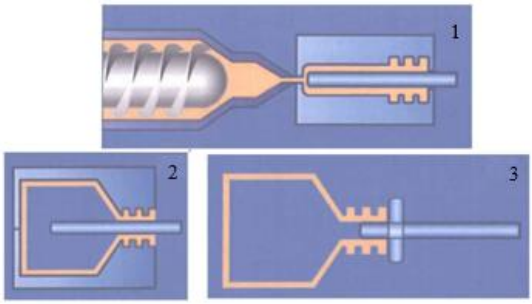
Puhanje šupljih tijela

Puhanje šupljih tijela je ciklički postupak preoblikovanja pripremka djelovanjem stlačenog zraka u tvorevinu – šuplje tijelo koje učvršćuje oblik hlađenjem. Proizvode se zatvorena ili otvorena šuplja tijela na jednoj strani. Razlikujemo **ekstruzijsko puhanje** (Slika 22) koje se sastoji od dvije faze, ekstrudiranje pripremka i puhanja. Najčešći proizvodi ekstruzijskog puhanja su cijevi za ventilaciju, boce, daske za jedrenje… [9].



Slika 22. Ekstruzijsko puhanje

Injekcijsko puhanje (Slika 23) također se sastoji se od dvije faze, izrada pripremka injekcijskim prešanjem te puhanjem. Najčešći proizvodi injekcijskog puhanja su ambalaže u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji [14].



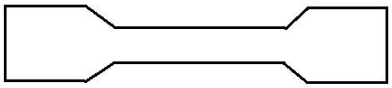
Slika 23. Faze injekcijskog puhanja

1 – ubrizgavanje, 2 – puhanje, 3 – izbacivanje proizvoda

2.2.2. Karakterizacija polimernih materijala

Karakterizacija polimernih materijala odnosi se na opisivanje polimera prema kemijskom sastavu, strukturnoj građi lanca, veličini i raspodjeli molekulskih masa, amorfnosti, kristalnosti te morfologiji. Prilikom promjene jedne ili više od navedenih karakteristika mijenjaju se i svojstva materijala (mehanička, fizička, električna …) [23].

Mehanička svojstva označavaju ponašanje materijala pod utjecajem djelovanja mehaničkog naprezanja. Mehanička svojstva polimernih materijala određuju se statičkim i dinamičkim metodama djelovanjem većih ili manjih sila deformacije. Čvrstoća, istezanje, modul elastičnosti, žilavost te tvrdoća materijala važna su mehanička svojstva polimernih materijala koja uvelike određuju njihovu moguću primjenu. Metoda koja se najčešće primjenjuje za određivanje mehaničkih svojstava materijala je test naprezanje – istezanje, tj. utvrđivanje ponašanja u uvjetima *naprezanje – deformacija* i *naprezanje – deformacija – vrijeme.* Uzorak za ispitivanje mehaničkih svojstava je najčešće u obliku ispitne epruvete (Slika 24) [24].



Slika 24. Ispitna epruveta za određivanje prekidne čvrstoće

Čvrstoća je mehaničko svojstvo koje definira veličinu sile uslijed koje dolazi do kidanja materijala (Slika 25). Razlikujemo vlačnu (vlačna sila) i tlačnu (tlačna sila) čvrstoću. Prilikom djelovanja tlačne ili vlačne sile na uzorak, dolazi do deformacije uzorka [2].

Slika 25. Shematski prikaz naprezanja polimera

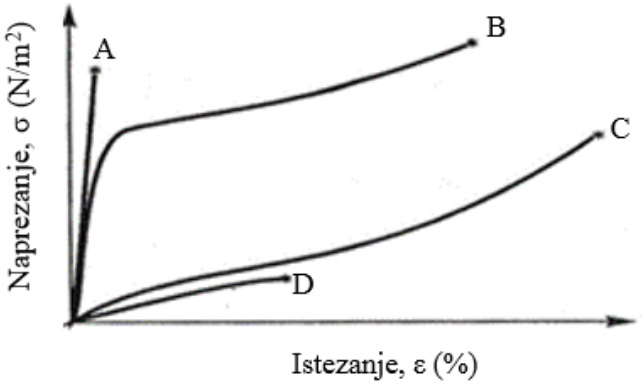
Istezanje je mehaničko svojstvo materijala da se pod utjecajem djelovanja sile materijal deformira. Definira se kao omjer duljine uzorka u istegnutom i neistegnutom stanju te se dobiveni rezultat množi sa 100 kako bi se istezanje prikazalo u obliku postotka (%). Istezanjem se definira elastičnost nekog materijala [2].

Modul elastičnosti je mjera elastičnosti koja je definirana kao omjer naprezanja i istezanja [2]

$$E = \sigma / \varepsilon$$

Žilavost je mehaničko svojstvo otpornosti materijala na lom. Žilavost je stvarna mjera energije koju materijal apsorbira prije nego nastane lom [2].

Polimerni materijali mogu biti kruti i krti (Slika 26, krivulja A). Takvi polimerni materijali odlikuju se velikim vrijednostima modula elastičnosti i velikim vrijednostima prekidne čvrstoće te vrlo malim prekidnim istezanjem. Također, materijali mogu biti tvrdi i žilavi (Slika 26, krivulja B), a karakterizira ih srednji modul elastičnosti, velika granica razvlačenja i velika prekidnu čvrstoću. Mekani i žilavi (Slika 26, krivulja C) materijali imaju mali modul elastičnosti, veliko prekidno istezanje i veliku prekidnu čvrstoću, dok mekani i lomljivi (Slika 26, krivulja D) materijali imaju mali modul elastičnosti, nisku prekidnu čvrstoću i umjereno prekidno istezanje [2].



Slika 26. Krivulja naprezanje – istezanje za polimerne materijale [2]

2.3. Recikliranje otpadne gume

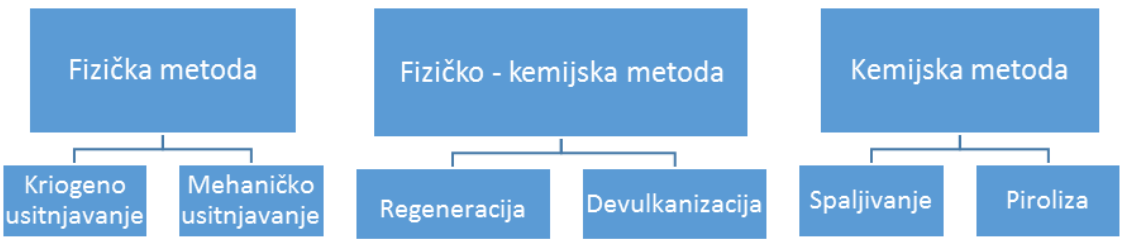
Otpadne gume u mnogim se zemljama odlažu na deponije što je ograničeno ili zabranjeno. Prije nekoliko desetljeća, zemlje Europske unije i ostale razvijene zemlje suočile su se s problemom upravljanja otpadnim gumama. U Europskoj uniji radi ograničenja deponiranja otpadnih guma, Direktivom 1999/31/EC [3] od 2003. godine zabranjeno je odlaganje cijelih otpadnih guma na deponije, a od 2006. godine i usitnjene

gume. Smanjenje količina otpadnih guma na deponijima regulirano je Direktivom 2000/53/EC [25] koja se odnosi na obavezu da se od 2006. godine 85 % mase starih automobila mora reciklirati, dok se od 2015. godine taj postotak povećao na 95 %. Uz Direktivu 2000/76/EC [26] kojom se od 2008. godine nalaže primjena otpadnih guma kao energenta u cementnoj industriji, upravljanje otpadnim gumama u Europskoj uniji u potpunosti je uređeno [27].

Recikliranje otpadnih guma proizašlo je iz potrebe zbog nemogućnosti „oporavka“. Zbrinjavanje otpadnih guma odlaganjem u podzemlje, na tlo ili pod vodu ne rješava problem zbrinjavanja. Postupci recikliranja otpadnih guma svrstavaju se u djelatnost održivog razvoja jer se od rabljenih proizvoda stvaraju novi proizvodi nove vrijednosti. Rabljene gume mogu se u potpunosti reciklirati, a njihova kemijska i fizička svojstva čine ih vrlo vrijednim sirovinama. Gume su otporne na razvoj bakterija i plijesan, toplinu i vlagu, sunčanu svijetlost, UV zračenje, kao i na razne vrste mineralnih ulja, većinu razrjeđivača, kiselina ili drugih kemikalija. Također, nisu toksične i biorazgradive, a njihov oblik, težina i elastičnost čine ih u potpunosti upotrebljivima za velik broj raznih proizvoda, u obliku cijelih guma, komada, granulata ili u obliku prašine. Te prednosti omogućavaju da se gume mogu iskoristiti kod izgradnje prometnica, zaštitih barijera i ograda, umjetnih grebena…[28-30].

Metode recikliranja otpadnih guma

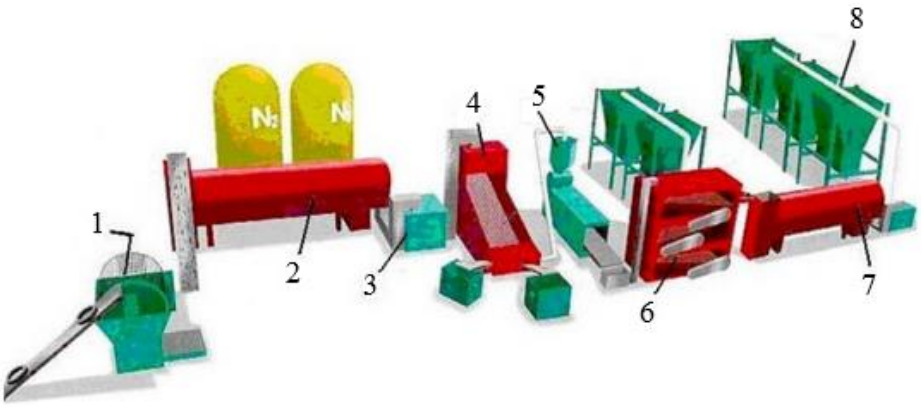
Metode za recikliranje otpadnih guma možemo podijeliti na fizičke i kemijske metode bazirane na različitim procesima (Slika 27). Najčešći način recikliranja otpadne gume je mehaničko usitnjavanje i piroliza [28].



Slika 27. Metode recikliranja otpadnih guma

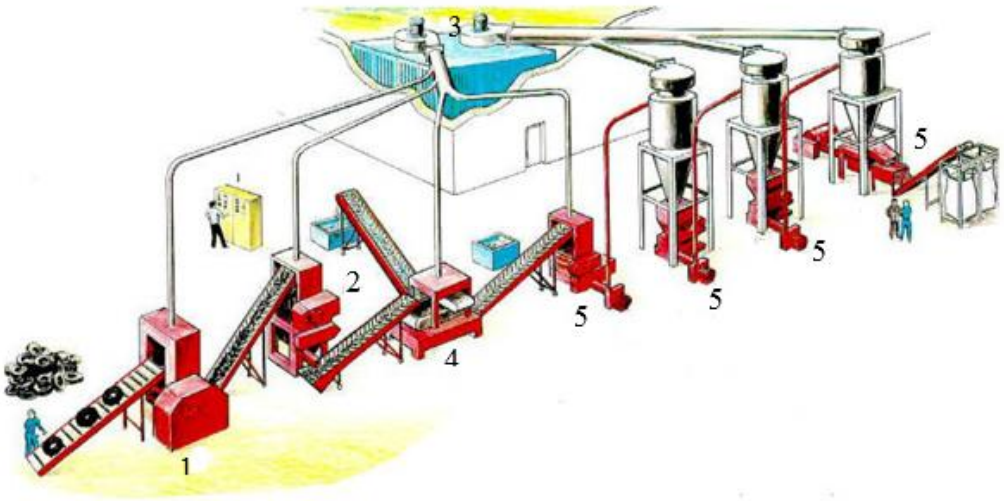
Kriogeno usitnjavanje je proces recikliranja otpadnih guma koji spada u fizičku metodu. U tom procesu, guma se zamrzne tekućim dušikom na temperaturu od - 80 °C do - 100 °C. Na tako niskoj temperaturi guma postaje krhka pa se lako može sjeći strojevima za rezanje. Također, lakše se odvajaju tekstilni i metalni dijelovi. Međutim, nedostaci ovog procesa su visoki energetski zahtjevi i visoki troškovi. Izlazni proizvod (granulat) ima visoku proizvodnu cijenu, a povrh svega mijenjaju se osnovne karakteristike gume. Za 1 kg gume utroši se oko 0,6 kg tekućeg dušika [31].

Na slici 28. prikazan je shematski prikaz kriogenog usitnjavanja guma. Pri ovom procesu gume se usitnjavaju u stroju (1) do veličine 50 mm i transportiraju do rashladnog tunela (2), gdje se ohlade tekućim dušikom. U mlinu (3) se čelik i guma smanjuju na veličine od 0,4 do 0,6 mm. Na izlazu iz mlina odstranjuje se čelik, tekstil i prašina (4). Nakon toga se granulat suši (5) i vrši se odvajanje (6) prema veličini zrna. Nakon toga se vrši usitnjavanje (7) i skladištenje granulata (8) [31].



Slika 28. Kriogeno usitnjavanje

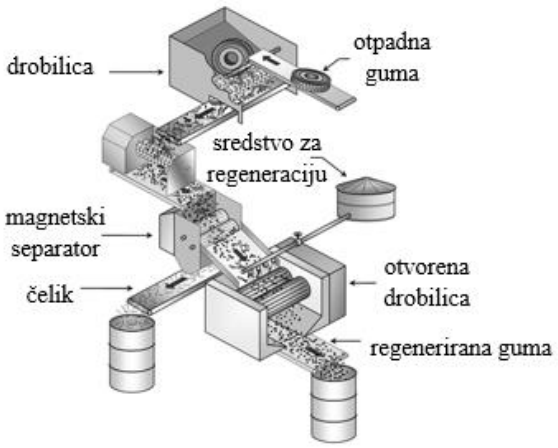
Mehaničko usitnjavanje jedan je od najčešćih načina recikliranja otpadne gume. Tijekom procesa gume se usitnjavaju te prolaze proces separacije u kojem se zasebno odvajaju gumeni dijelovi, čelik i tekstil. Shematski prikaz mehaničke reciklaže prikazan je na slici 29. Ulazna drobilica (1) usitnjava materijal koji se kreće po trakastom transporteru. Granulator (2) smanjuje gumene komade te razdvaja izmiješani materijal tako da se tekstil i čelik usisavaju pomoću aspiratora (3) kroz magnetnu liniju (4). Sljedeće usitnjavanje (5) dovodi granulat do željene veličine gumenog granulata [29, 31].



Slika 29. Mehaničko usitnjavanje

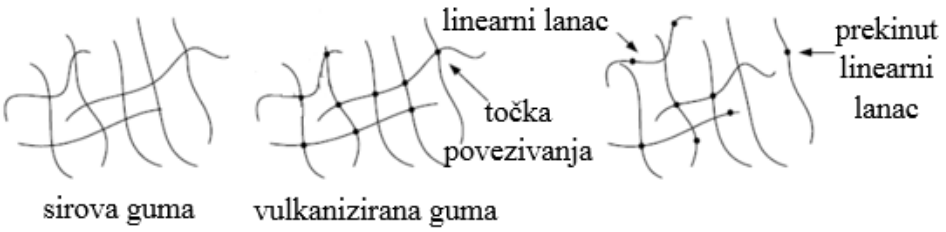
Ovim postupkom ne stvara se nikakva daljnja otpadna supstanca, a izuzetno je važno da nema nikakvih popratnih emisija u okoliš. Mehanički postupak recikliranja otpadne gume daleko je povoljniji za okoliš i prirodu za razliku od spaljivanja u energetske svrhe [29].

Regeneracija je jedna od najstarijih, ali i dalje široko korištena industrijska metoda obrade otpadnih guma i ostalog otpada (Slika 30). U tom procesu mijenjaju se kemijska svojstva vulkanizirane gume (dolazi do pucanja C – C, C – S ili S – S kovalentne veze). Rezultat ovog postupka je plastični proizvod koji se može ponovno obraditi. Tijekom procesa regeneracije u gumu se dodaju omekšivači i aktivatori regeneracije kako bi se poboljšala obradivost gumene smjese [28, 32].



Slika 30. Regeneriranje gume

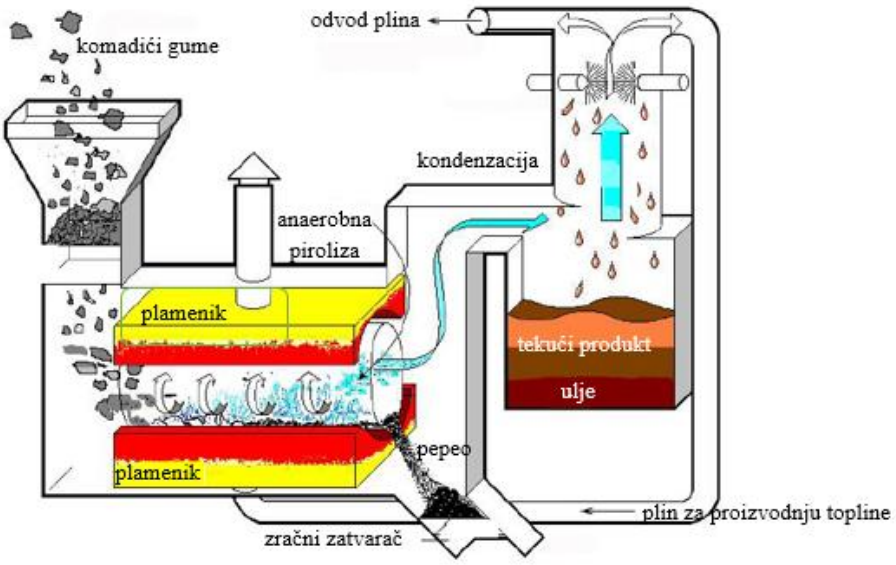
Devulkanizacija je proces u kojem se umrežene veze vulkanizirane gume cijepaju djelomično ili potpuno (Slika 31). Devulkanizirana guma može se u potpunosti opet vulkanizirati i upotrijebiti kao sirova guma [33].



Slika 31. Devulkanizacija gume

Spaljivanje je proces u kojem se otpadne gume i gumeni otpad bez prethodne obrade spaljuje, odnosno koristi za generiranje toplinske energije. Toplotna moć gume iznosi oko 30 MJ/kg što je izuzetno visoka kalorijska vrijednost. Postoji mnogo industrijskih spalionica otpadnih guma u SAD-u, Velikoj Britaniji, Švicarskoj i Njemačkoj. Spaljivanje predstavlja i neke nedostatke, pa se umjesto spaljivanja, gumeni otpad obrađuje i iskoristi kao vrijedna sirovina [27, 28].

Piroliza je toplinski kemijski proces razdvajanja makromolekula uz očuvanje veza između ugljika i vodika uz visoku temperaturu bez prisutnosti kisika (Slika 32). Piroliza se najčešće vrši pod tlakom i temperaturom većom od 430 °C. Krajnji nusprodukti pirolize otpadnih gume su razni plinoviti (CO_2), tekući (različita ulja) i kruti proizvodi (pepeo) te toplinski gubitci. Hlađenjem otpadnog plina kondenzira se tekućina, odnosno bioulje koje se kasnije može koristiti kao lož ulje ili dizel gorivo, za proizvodnju maziva te za proizvodnju ugljičnih vlakna. Prema podatcima, od jedne tone otpadnih guma korištenih u procesu pirolize dobijemo oko 10,2 m^3 plina, 450 – 600 litara pirolitičkog ulja te 250 – 320 kg pirolitičkog pepela [28, 31].



Slika 32. Postupak pirolize

2.4. Sustav gospodarenja otpadnim gumama

Gospodarenje otpadnim gumama provodi se prvenstveno radi sakupljanja s ciljem oporabe otpadnih guma te korištenja u materijalne ili energetske svrhe, a pravo gospodarenja otpadnim gumama stječe se temeljem dozvole koja se pribavlja sukladno „*Zakonu o otpadu*“. Prema načelu „*onečišćivač plaća*“, naknadu za gospodarenje otpadnim gumama plaća proizvođač, za gume kao poseban proizvod i za gume koje su sastavni dio vozila, letjelica i/ili kompleta kotača, prilikom stavljanja istih na tržište u Republici Hrvatskoj neovisno o načinu prodaje odnosno proizvodnje i/ili uvoza za vlastite ili za potrebe drugih. Naknada služi za pokrivanje troškova gospodarenja otpadnim gumama [34, 35].

Način gospodarenja otpadnim gumama

Sakupljanjem otpadnih guma mogu se baviti pravne ili fizičke osobe koje imaju dozvolu za obavljanje djelatnosti skupljanja otpadnih guma te ovlaštenici koncesije za sakupljanje otpadnih guma koju izdaje *Ministarstvo zaštite okoliša i prirode*. Time je određeno da će ovlašteni sakupljači preuzimati otpadne gume bez naplate od posjednika otpadnih guma

(vulkanizera, pravne ili fizičke osobe koje posjeduju otpadne gume) te ih nakon sakupljanja predati ovlaštenom oporabitelju otpadnih guma kojeg odredi *Fond za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost*, također bez naplate naknade. Posjednik otpadnih guma dužan je predati otpadne gume ovlaštenom skupljaču i osigurati uvjete za nesmetano preuzimanje otpadnih guma uz popunjeni *prateći list*. Ovlašteni sakupljač s preuzetim otpadnim gumama od posjednika dolazi do ovlaštenog oporabitelja te mu predaje otpadne gume s time da nema nikakvih naplata prilikom troškova preuzimanja. Ovlašteni oporabitelj dužan je samo ovjeriti *prateće listove* te mora imati skladište za prihvat skupljenih otpadnih guma. Ovlašteni skupljač dužan je iz obrasca *pratećeg lista za neopasni otpad*, podatke o preuzetim i predanim otpadnim gumama na oporabu dostavljati *Fondu* na propisanom obrascu „*Izvješća sakupljača otpadnih guma*" i to u roku utvrđenom ugovorom o obavljanju poslova oporabe otpadnih guma, koje sklapa oporabitelj s Fondom najmanje svaka 3 mjeseca [34, 36].

Vrste i iznos naknade za gospodarenje otpadnim gumama

Prema „*Odluci o izmjenama naknada u sustavima gospodarenja otpadnim vozilima i otpadnim gumama*" (NN 40/15) mijenjaju se iznosi naknada propisani u *Pravilniku o gospodarenju otpadnim gumama* (NN 40/06). Naknadu za gospodarenje otpadnim gumama proizvođač uplaćuje *Fondu za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost* i to [37]:

- za uvezene i/ili proizvedene gume u iznosu od 1.100,00 kn/t
- za gume koje su sastavni dio uvezenih osobnih automobila, autobusa, teretnih automobila, radnih strojeva, radnih vozila i traktora, zrakoplova i drugih letjelica i kompleta kotača (guma i naplatak) i to za:
  - osobne automobile – 7,00 kn/guma
  - kombi, dostavna vozila do 3,5 tona nosivosti i traktori – 10,00 kn/guma
  - kamione, autobuse i viljuškare – 65,00 kn/guma
  - građevinske radne strojeve – 180,00 kn/guma
  - zrakoplove i radne letjelice – 180,00 kn/guma

Naknadu za navedene komponente obračunava *Fond za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost* na temelju jedinstvene carinske deklaracije (JCD) te podataka iz obrasca *Prijava Proizvođača guma* (PPG). O uvozu ili stavljanju guma na tržište obveznik plaćanje naknade vodi poslovnu evidenciju kako bi podatke iz evidencije dostavio *Fondu za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost* na obrascu *Izvješće uvoznika i/ili proizvođača* ili na obrascu *Izvješće uvoznika osobnih automobila, autobusa, teretnih automobila, radnih strojeva i traktora, zrakoplova i drugih letjelica i kompleta kotača* protekom kalendarske godine, a najkasnije do konca veljače tekuće godine. Na zahtjev Fonda, vremensko razdoblje za predaju evidencije može biti i kraće [34, 38].

Obračunavanje troškova skupljanja, prijevoza, zbrinjavanja i oporabe otpadnih guma

Na naknadu troškova sakupljanja, prijevoza do privremenog skladištenja, razvrstavanja i utovara imaju pravo ovlašteni skupljači i oporabitelji. Pod troškovima gospodarenja otpadnim gumama podrazumijeva se [34]:

- naknadu za sakupljanje otpadnih guma koja obuhvaća troškove sakupljanja, privremenog skladištenja i prijevoza
- naknadu za prijevoz od ovlaštenog sakupljača do mjesta oporabe
- naknadu za recikliranje otpadnih guma
- naknadu za korištenje u energetske svrhe

Prema *Odluci o izmjenama naknada u sustavima gospodarenja otpadnim vozilima i otpadnim gumama* (NN 40/15) mijenjaju se iznosi naknada propisani *u Pravilniku o gospodarenju otpadnim gumama* (NN 40/06). Naknada ovlaštenom skupljaču za sakupljene količine otpadnih guma iznosi [34, 37]:

- 350,00 kn/t (uključujući porez na dodanu vrijednost) za preuzete količine otpadnih guma od posjednika
- 0,00 kn za privremeno skladištenje, razvrstavanje i utovar za odvoz na oporabu

- 0,90 kn/t (uključujući porez na dodanu vrijednost) i prijeđenom kilometru za prijevoz od mjesta ovlaštenog sakupljača do mjesta oporabe

Naknada oporabitelju iznosi 600,00 kn (uključujući porez na dodanu vrijednost) za tonu reciklirane/materijalne oporabljene otpadne gume dok za korištenje otpadnih guma u energetske svrhe iznosi 100,00 kn/t (uključujući porez na dodanu vrijednost). Iznos svih navedenih naknada utvrđuje *Fond za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost* uz suglasnost ministra [34, 37].

2.5. Recikliranje otpadnih guma u tvrtki „Gumiimpex – GRP“, Varaždin

Gumiimpex – GRP d.d. (Slika 33) prva je tvrtka u Republici Hrvatskoj koja 2005. godine započinje djelatnost recikliranja rabljenih auto guma. Osnovni cilj je smanjenje štetnog utjecaja na okoliš uz ponovno korištenje vrijednih svojstava gume. Suvremenom tehnologijom od otpadnih guma dobiva se granulat čija je daljnja primjena prisutna u mnogim gospodarskim aktivnostima od sportskih terena pa sve do urbanih sredina s uređenim površinama [29].

Slika 33. Gumiimpex – GRP

Godišnji kapacitet prerade pogona za reciklažu otpadnih guma je 25 000 tona. Na prostoru od 85 000 m^2 infrastrukturno opremljenog zemljišta izgrađene su proizvodne hale površine 12 500 m^2 te deponij za prihvat otpadnih guma površine 12 000 m^2. Rabljene gume recikliraju se u potpunosti, a njihova kemijska i fizička svojstva čine ih vrijednim sirovinama. Postupkom mehaničke reciklaže gume se trgaju u komade te usitnjavanjem prolaze proces separacije u kojem se zasebno odvajaju gumeni dijelovi, čelik i tekstil što su osnovne komponente svake gume. Takav način recikliranja daleko je povoljniji za okoliš za razliku od spaljivanja u energetske svrhe. Proizvodi koji se dobivaju od

reciklirane gume su zaštitne gumene obloge (sport i rekreacija, ceste, kućanstvo, zdravstvo i njega…) (Slika 34 a), kotači od recikliranih guma (za kontejnere) (Slika 34 b) te gumeni granulat i gumene niti (Slika 34 c) [29].

a) Zaštitna gumena obloga

b) Kotači od recikliranih guma

c) Gumeni granulat i gumene niti

Slika 34. Proizvodi od reciklirane gume

Opis procesa recikliranja otpadne gume – proizvodnja gumenog granulata

Nakon kontrole dovezenih rabljenih guma i gumenih proizvoda obavlja se razvrstavanje i skladištenje guma na otvorenom skladištu. Prije odlaganja mehaničkim se putem odvajaju eventualno prisutni naplatci (tzv. felge) guma koji se posebno skladište. Nadalje, izdvajaju se kamionske gume, *demper* gume te viličarske gume. Teretne gume (kamionske i *demper* gume) voze se na proces izvlačenja čeličnih „vulci“ dok se viličarske gume voze na drugu liniju gdje ulaze u pripremu i obradu. Tek nakon tih procesa gume su spremne za konačno recikliranje.

Pomoću utovarivača, gume se unose u predusitnjivač tzv. „šreder“ koji gume reže na komade maksimalne veličine 100 x 250 mm. Uz pomoć transportne trake usitnjeni komadi gume transportiraju se na skladište sirovine. Sa skladišta sirovina usitnjeni komadi guma prenose se do dozirne rampe koja služi kao radna zaliha sirovine za sljedeći stroj za usitnjavanje guma.

Putem transportnih traka guma se prenosi do prvog granulatora u kojem se usitnjava do maksimalnih dimenzija 30 mm. U ovom se postupku oslobađa oko 80 % čelične žice i tekstila. Oslobođena žica se od granulatora transportnom trakom transportira u liniju 1.2 za pročišćavanje čelika, a tekstil se od prvog granulatora odvaja pneumatskim putem (odsisom) i odlaže u namijenjeni zatvoreni kontejner.

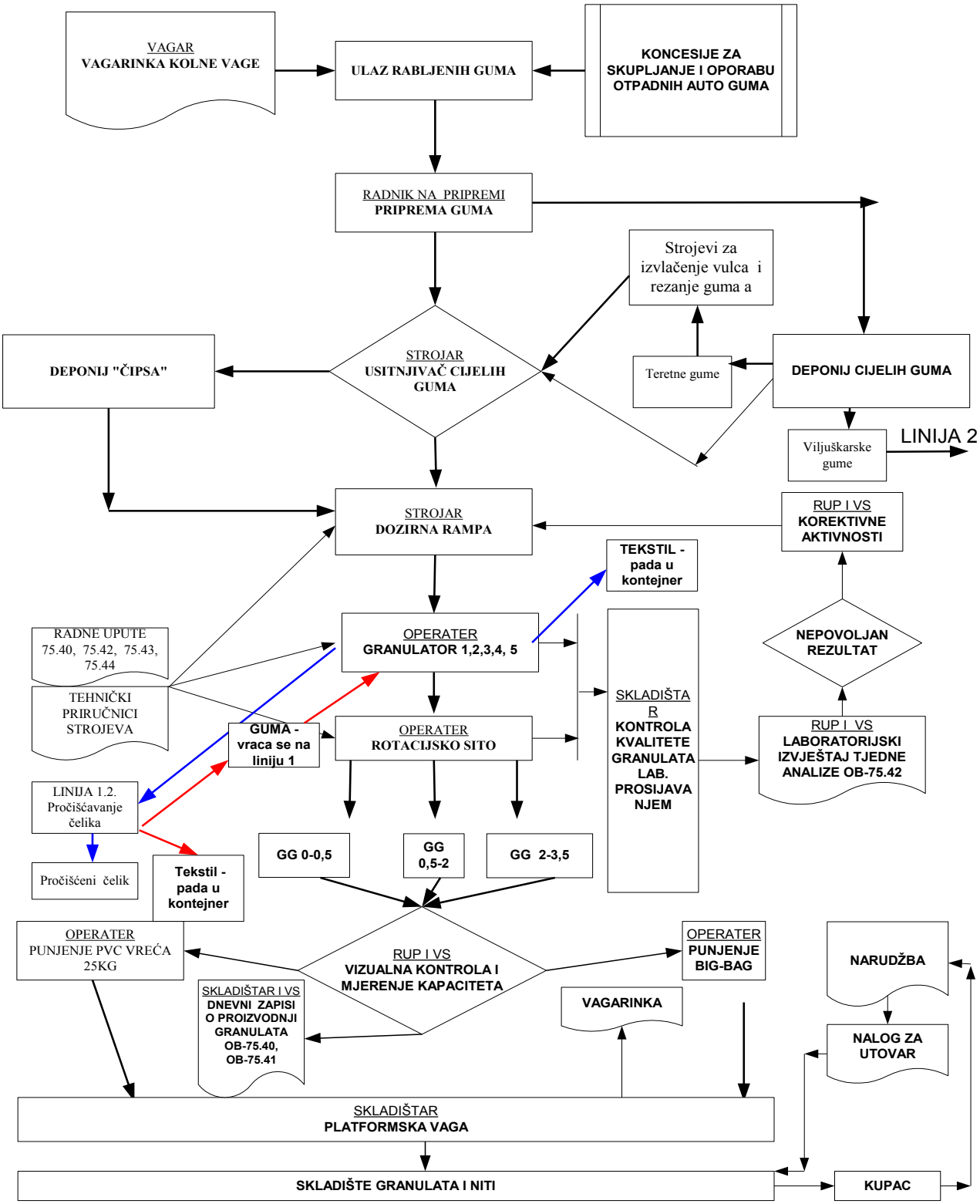
Sljedeća faza usitnjavanja guma vrši se u drugom granulatoru. U ovom se stroju guma usitnjava na maksimalnu veličinu od 12-14 mm. Magnetskim separatorom žica se odvaja od granulata i tekstila te transportira u liniju za pročišćavanje čelika. U separatoru se izdvaja tekstil iz granulata i pneumatskim putem odlaže u zatvoreni kontejner. Tako dobiven gumeni granulat veličine 12 x 14 mm transportnom se trakom unosi u treći granulator u kojem se usitnjava na dimenziju do 8 - 10 mm. Nakon trećeg granulatora materijal ulazi u sistem horizontalnih sita (850 x 2500) gdje se dodatno guma odvaja od tekstila. U procesu usitnjavanja, dobiveno željezo izdvaja se pomoću malog magnetskog separatora i odlaže u prijemnu posudu. I u ovoj se fazi tekstil izdvaja iz granulata i transportira u posebni kontejner. U četvrtom i petom granulatoru, granulat se usitnjava na maksimalnu dimenziju od 3,0 – 3,5 mm. Dobiveni preostali tekstil izdvaja se na sistemu vibracijskih sita te pneumatskim putem transportira u kontejner. Preostalo željezo također se na malim stacionarnim magnetima izdvaja te odlaže u prijemne posude.

Posljednja faza pročišćavanja granulata vrši se unutar rotirajućeg sustava posuda za separaciju granulata gdje se dodatnim odsisom i manjim magnetima završno odvaja granulat od željeza i tekstila. Konačni proizvod, granulat u veličinama od 0,0 - 0,5 mm, 0,5-2,0 mm te 2,0 - 3,5 mm transportira se u tri silosa iz kojih se pune u „big – bag“ vreće u kojima se konačni proizvod isporučuje kupcima. Druge veličine granulata moguće je dobiti primjenom sita različitih dimenzija tijekom cijelog postupka. Ukupni postupak proizvodnje granulata kontrolira se putem računalnog sustava u kojem je moguće mijenjati sve važne parametre proizvodnje. Cijeli proces proizvodnje gumenog granulata prikazan je na slici 35.

Linija za pročišćavanje čelika

Liniju za pročišćavanje čelika čine granulator, transportne trake, horizontalne tresilice te magnetni bubanj. Ulaz na liniju za pročišćavanje čelika čini izlaz sa linije za proizvodnju gumenog granulata (čelik iz reciklirane gume koji u sebi sadrži približno 15 % gume i 3 do 4 % tekstila). Nepročišćeni čelik izlazi sa linije za proizvodnju gumenog granulata na liniju za pročišćavanje čelika putem transportne trake. Na toj liniji materijal pada na drugu manju transportnu traku koja materijal nosi do vibracijskog dozera. Vibracijski dozer poslužuje granulator koji velikim brojem okretaja rotora s noževima melje čelik i gumu na manje komade pri čemu dolazi do odvajanja gume i tekstila od čelika. Nakon toga

usitnjeni komadi čelika, gume i tekstila padaju na horizontalnu tresilicu gdje se odvaja tekstil. Potom se u preostalom materijalu odvaja čelik od gume putem magnetnog bubnja. Preostali materijal prolazi još jednom kroz tresilicu te kroz magnetni bubanj. Na kraju procesa materijal pada na transportnu traku te se prenosi u kontejner za čelik. Tijekom procesa usitnjavanja na kraju linije kao glavni produkt dobivamo pročišćeni čelik sa 3 - 4 % zaostale gume. Usitnjena guma koja se oslobodi u procesu, pneumatskim transportom se vraća u liniju za proizvodnju gumenog granulata.



Slika 35. Proizvodnja gumenog granulata i niti

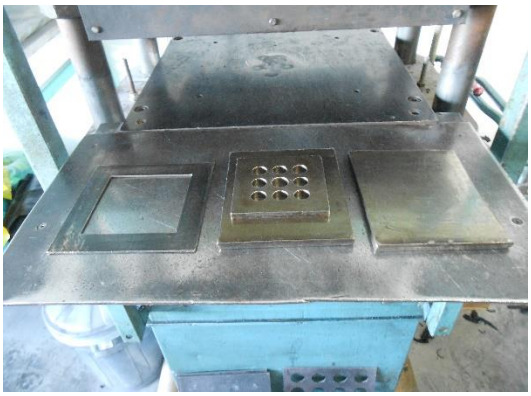
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava uzoraka

Prešanje

Uzorci polimernih mješavina (sirova guma (NR/SBR) / reciklirana guma) pripremljeni su na laboratorijskoj preši (Slika 36 i 37) u laboratoriju tvrtke „Gumiimpex – GRP, Varaždin“. Prešanje je provedeno na hidrauličkoj preši „Moore“ pri temperaturi od 160 °C, tlaku od 20 bara te u trajanju od 10 min. Prije prešanja, guma je promiješana u laboratorijskom mikseru (Slika 38) te je dodatno homogenizirana na laboratorijskom dvovaljku (Slika 39). Sastavi uzoraka prikazani su u tablici 2.

Slika 36. Laboratorijska preša



Slika 37. Kalupna šupljina

Slika 38. Laboratorijski mikser

Slika 39. Laboratorijski dvovaljak

Tablica 2. Sastav pripremljenih uzoraka

Uzorci	NR/SBR (%)	GG (%)	Ulje Gumanol 460 (%)
U_1 (NR/SBR + 0 GG)	100	0,0	0,0
U_2 (NR/SBR + 15 GG)	86,2	12,9	0,9
U_3 (NR/SBR + 25 GG)	79,4	19,8	0,8
U_4 (NR/SBR + 35 GG)	73,5	25,7	0,7
U_5 (NR/SBR + 45 GG)	68,5	30,8	0,7

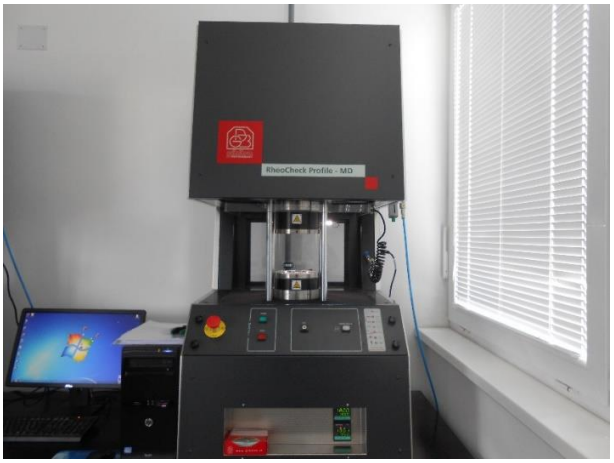
NR – prirodna guma, SBR - stiren butadien guma, GG - gumeni granulat

U - uzorak

3.2. Metode karakterizacije

3.2.1. Reološka svojstva

Pripremljeni uzorci podvrgnuti su ispitivanju reoloških svojstava na reometru (Slika 40) i munimetru (Slika 41) u laboratoriju tvrtke „Gumiimpex – GRP, Varaždin“. **Reometar** je uređaj koji „simulira proces vulkanizacije“, odnosno ispituje umrežavanje kaučukovih smjesa. Uređaj se sastoji od dva kalupa, gornji dio plate (160 °C) je fiksni dok se donji dio (160 °C) zakreće za 0,5 °. Uzorak se 6 minuta izlaže oscilirajućem smičnom naprezanju te mjeri minimalni i maksimalni otpor zakretanju, vrijeme potrebno da se dosegne 50 % (t`50) ili 90 % (t`90) vulkanizacije te vrijeme koje je potrebno da otpor poraste za jednu muni jedinicu (Ts 1) [39].



Slika 40. Reometar

Munimetar je uređaj s kliznim diskom koji mjeri Mooney viskoznost, odnosno otpor tečenju (Slika 41). Test traje 5 minuta, od čega se uređaj jednu minutu zagrijava do 100 °C dok se preostalih četiri minute metalni disk okreće i mjeri otpor rotaciji koja se izražava kao Mooney viskoznost uzorka, odnosno u muni jedinicama [39].

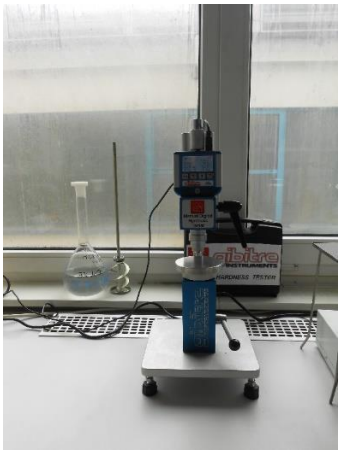
Slika 41. Munimetar

3.2.2. Mehanička svojstva

Ispitivanje mehaničkih svojstava ispitnih uzoraka provedeno je na kidalici TensorCheck Profile u laboratoriju tvrtke „Gumiimpex – GRP, Varaždin“ (Slika 42). Uzorci za mehanička ispitivanja pripremljeni su u obliku epruveta. Ispitivanjem je određeno **daljnje zarezivanje** (N/mm), **prekidna čvrstoća** (N/mm^2) i **prekidno istezanje** (%).

Slika 42. Kidalica

Ispitivanje **tvrdoće** provedeno je na uređaju za ispitivanje tvrdoće gume (Slika 43) u laboratoriju tvrtke „Gumiimpex – GRP, Varaždin“. Postupak ispitivanja zasniva se na mjerenju otpora kojeg pruža materijal prilikom utiskivanja igle mjernog uređaja. Skala tvrdoće je od 0 za materijale male tvrdoće, kada se probojac u cijelosti utisne u uzorak, do 100, kada je dubina utiskivanja 0 ili nema nikakvog utiskivanja.



Slika 43. Uređaj za ispitivanje tvrdoće guma

Ispitivanje **odbojne elastičnosti** provedeno je na uređaju za mjerenje odbojne elastičnosti (Slika 44) u laboratoriju tvrtke „Gumiimpex – GRP, Varaždin“. Postupak ispitivanja omogućava utvrđivanje elastičnosti elastomera s tvrdoćom od 30 – 85 točaka po IRHD (International Rubber Hardness Degrees). Normalizirana elastičnost je odnos između povratne energije i primijenjene energije u sudaru čekića uređaja i uzorka. Procjena, odnosno mjerenje izvodi se ovisno o kutu odboja čekića nakon udara. Uređaj automatski izračunava srednje i standardno odstupanje u 5 testova [39].

Slika 44. Uređaj za mjerenje odbojne elastičnosti

Ispitivanje **habanja** provedeno je na uređaju za ispitivanje habanja gume (Slika 45) u laboratoriju tvrtke „Gumiimpex – GRP, Varaždin“. Uređaj za ispitivanje **habanja** (istrošenosti) daje procjenu otpornosti na abraziju uzoraka. Abrazija na standardnom uzorku dobiva se pomoću standardiziranog brusnog papira na rotirajućem valjku u određenom vremenskom razdoblju kada uzorak “prijeđe“ duljinu od 40 m.

Slika 45. Uređaj za mjerenje habanja

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati i rasprava reoloških svojstava

Ispitivanjem reoloških svojstava uzoraka u koje se kao punilo dodaje različiti udio recikliranog gumenog materijala u obliku mljevenog gumenog granulata, prikazuje značajan utjecaj granulata na promjenu reoloških svojstava. Uzorcima su ispitani minimalni i maksimalni otpor zakretanju na reometru s ciljem utvrđivanja umrežavanja kaučukovih smjesa te viskoznosti na munimetru. Rezultati ispitivanja na reometru i munimetru prikazani su u tablicama 3 i 4.

Iz rezultata je vidljivo povećanje minimalnog otpora zakretanja uzoraka s povećanjem udjela dodanog gumenog granulata. Vrijednosti maksimalnog otpora zakretanju smanjuju se proporcionalno od uzorka U_1 (NR/SBR + 0 GG), pripremljenim bez gumenog granulata (14,81 dN m) do uzorka U_5 (NR/SBR + 45 GG) (11,68 dN m). Razlog tome je nemogućnost molekulskog umrežavanja prilikom vulkanizacije sirove gume sa gumenim granulatom jer je gumeni granulat već prethodno vulkaniziran. Podjednake vrijednosti brzine vulkanizacije svih uzoraka (Ts 1, Ts 2, t`50, t`90) upućuju na zaključak da dodatak gumenog granulata nema značajnijeg utjecaja na brzinu vulkanizacije, što je i logično s obzirom da gumeni granulat kao prethodno vulkaniziran materijal nema mogućnost interakcije sa ubrzivačima, umreživačima te aktivatorima koji direktno utječu na brzinu vulkanizacije NR/SBR gume.

Tablica 3. Tablični prikaz rezultata ispitivanja reoloških svojstava na reometru

Uzorak	Otpor zakretanja (min) (dN · m)	Otpor zakretanja (max) (dN · m)	Ts 1	Ts 2	t`50	t`90
U_1 (NR/SBR + 0 GG)	1,71	14,81	1,14	1,36	2,07	3,93
U_2 (NR/SBR + 15 GG)	2,28	13,74	1,02	1,21	1,82	3,65
U_3 (NR/SBR + 25 GG)	2,75	12,99	1,05	1,26	1,88	3,75
U_4 (NR/SBR + 35 GG)	3,09	12,45	1,01	1,25	1,87	3,80
U_5 (NR/SBR + 45 GG)	3,44	11,68	1,06	1,33	1,93	3,92

Ts 1/Ts 2 – vrijeme potrebno da otpor poraste za 1 MU, odnosno 2 MU (Mooney units)

t`50/ t`90 – vrijeme potrebno da se dosegne 50 %, odnosno 90 % vulkanizacije

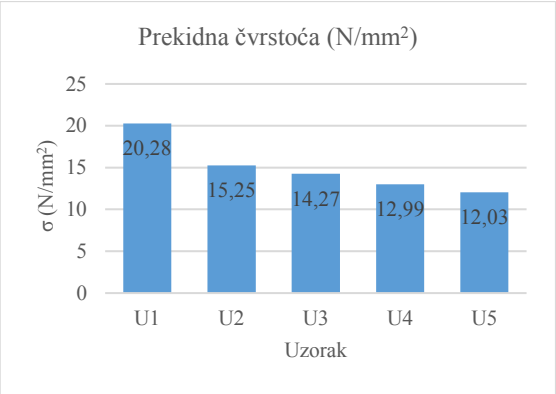
Iz rezultata ispitivanja viskoznosti vidljiva je anomalija dobivenih vrijednosti viskoznosti s obzirom na početni otpor zakretanja. Uzorku U_1 (NR/SBR + 0 GG) početni otpor zakretanja iznosi 36,02 MU, uzorku U_2 (NR/SBR + 15 GG) 33,91 MU dok preostalim uzorcima vrijednosti početnog otpora zakretanja rastu. Takvo ponašanje objašnjava se činjenicom nepostojanja procesnog ulja u uzorku U_1 dok se ostalim uzorcima ulje dodavalo u gotovo jednakim omjerima. Također, prema minimalnom otporu zakretanja može se zaključiti da uzorci kojima je dodano punilo u većem udjelu imaju veću viskoznost u odnosu na početni uzorak.

Tablica 4. Rezultati ispitivanja „Mooney viskoznosti“

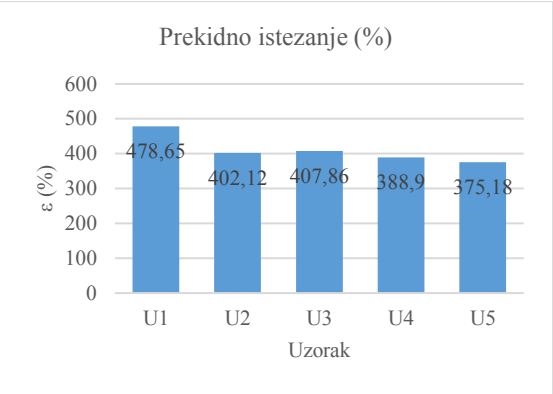
Uzorak	Početni otpor zakretanja (MU)	Minimalni otpor zakretanja (MU)	Otpor zakretanja nakon 4 min (MU)
U_1 (NR/SBR + 0 GG)	36,02	23,50	23,50
U_2 (NR/SBR + 15 GG)	33,91	29,99	29,99
U_3 (NR/SBR + 25 GG)	43,74	36,12	36,12
U_4 (NR/SBR + 35 GG)	58,73	41,06	41,04
U_5 (NR/SBR + 45 GG)	55,36	44,88	44,88

4.2. Rezultati i rasprava mehaničkih svojstava

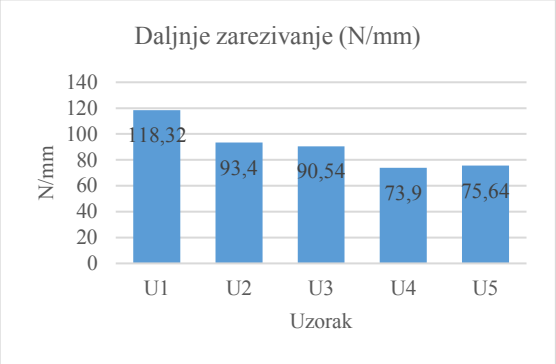
Mehanička svojstva polimernih materijala karakteristični su parametri koji opisuju ponašanje materijala pod djelovanjem mehaničke sile i slabljenje materijala u uvjetima uporabe. Nadalje, mehanička svojstva polimera, koji sadrži različite dodatke, ovisit će uz ostalo i o vrsti dodanih punila, kompatibilnosti punila s polimerom, veličini i raspodjeli čestica aditiva i dr. Pripremljenim uzorcima ispitana su mehanička svojstva odnosno **prekidna čvrstoća, prekidno istezanje i daljnje zarezivanje**, a rezultati su prikazani na slikama 46, 47 i 48.



Slika 46. Prekidna čvrstoća



Slika 47. Prekidno istezanje



Slika 48. Daljnje zarezivanje

Ispitivanjem **mehaničkih svojstava** na kidalici (istezanje, čvrstoća, otpornost na daljnje zarezivanje) vidljivo je da dodatak zrnatog punila kao gumenog granulata (veličina čestica od 0,01 pa do 0,04 mm) ima znatan utjecaj na smanjenje mehaničkih svojstava. Općenito, može se zaključiti da su mehanička svojstva pripremljenih uzoraka U_2 (NR/SBR + 15 GG), U_3 (NR/SBR + 25 GG), U_4 (NR/SBR + 35 GG), U_5 (NR/SBR + 45 GG) narušena u odnosu na čisti uzorak U_1 (NR/SBR + 15 GG). Iz dobivenih vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i daljnjeg zarezivanja kod svih uzoraka za pretpostaviti je da se dodatkom većih koncentracija punila (gumeni granulat) mehanička svojstva smanjuju.

Tvrdoća je svojstvo materijala, odnosno gume koja se protivi zadiranju stranog tijela u svoju strukturu. Za mjerenje tvrdoće guma koristi se tvrdoća po Shoreu A. Rezultati ispitivanja tvrdoće, odbojne elastičnosti i habanja prikazani su u tablici 5. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da između pripremljenih uzoraka u odnosu na početni uzorak postoje gotovo minimalna odstupanja. Međutim, dodatkom punila (gumeni granulat) ipak je vidljivo da se tvrdoća smanjuje s povećanjem udjela gumenog granulata u odnosu na početni uzorak.

Odbojna elastičnost omogućava ispitivanje odnosa između povratne energije i primijenjene energije u sudaru čekića uređaja i uzorka. Procjena mjerenja izvodi se ovisno o kutu odboja čekića nakon udara. Ispitivanje se sastoji od pet mjerenja te se na temelju tih vrijednosti izračunava aritmetička sredina. Ispitivanjem odbojne elastičnosti vidljivo je smanjenje odbojne elastičnosti uzoraka U_2 (NR/SBR + 15 GG), U_3 (NR/SBR + 25 GG), U_4 (NR/SBR + 35 GG), U_5 (NR/SBR + 45 GG) u odnosu na početni uzorak U_1 (NR/SBR + 15 GG) za 4 – 8 %.

Habanje, odnosno istrošenost uzorka daje uvid u procjenu otpornosti na habanje uzorka. Prije stavljanja uzorka na uređaj za ispitivanje habanja, izračunava se volumen standardnog uzorka. Nakon izračunatog početnog volumena, ispitni uzorak stavlja se na uređaj na kojem uzorak prelazi 40 m preko standardiziranog brusnog papira. Nakon toga, uzorku se mjeri volumen te se rezultat habanja prikazuje razlikom između početnog volumena i volumena nakon ispitivanja.

Tablica 5. Rezultati ispitivanja tvrdoće, odbojne elastičnosti i volumena habanja

Uzorak	Tvrdoća (ShA)	Odbojna elastičnost (%)	Volumen habanja (mm^3)
U_1 (NR/SBR + 0 GG)	63	49,55	84,27
U_2 (NR/SBR + 15 GG)	62	45,19	69,97
U_3 (NR/SBR + 25 GG)	62	42,11	77,31
U_4 (NR/SBR + 35 GG)	62	44,90	77,74
U_5 (NR/SBR + 45 GG)	61	42,52	83,64

5. ZAKLJUČAK

Miješanje polimernih materijala uspješna je metoda priprave novih polimernih materijala koji imaju poboljšana svojstva u odnosu na polazne komponenata mješavine. Mehaničko miješanje jedna je od najstarijih metoda za pripremu polimernih mješavina, primjerice miješanje prirodne gume (NR) i sintetičke (SBR) gume. Miješanje dvaju ili više vrsta guma korisna je tehnika za izradu i razvoj novih materijala poboljšanih svojstava. Miješanjem sintetičke gume s prirodnom gumom uz dodatak različitih vrsta punila moguće je produžiti životni vijek guma.

Ispitivanjem mehaničkih i reoloških svojstava pripremljenih NR/SBR uzoraka, vidljivo je da gumeni granulat odnosno produkt reciklirane gume nije poboljšao ispitivana s svojstva. S obzirom da se određeni udio reciklirane otpadne gume koristi u proizvodnji novih gumenih proizvoda, potrebno je poznavati svojstva budućeg proizvoda odnosno potrebno je istražiti dozvoljeni udio gumenog granulata u mješavini. Također, dodavanje gumenog granulata kao produkta recikliranja otpadnih guma prihvaća se kao alternativan način rješavanja problema s otpadnim gumama.

6. LITERATURA

[1] *Kaučuk.* Dostupno na: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=30938 Datum pristupa: 01.07.2016.

[2] Hrnjak - Murgić, Z. *Elastomeri – interna skripta*. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2001.

[3] *Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste*. Dostupno na: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:31999L0031 Datum pristupa: 02.07.2016.

[4] *DIRECTIVE 2008/98/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives* . Dostupno na: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32008L0098 Datum pristupa: 02.07.2016.

[5] Ptiček, A. *Utjecaj kompatibilizatora na morfologiju i svojstva SAN / EPDM polimerne mješavine.* Doktorski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2006.

[6] *Polimerni materijali*. Dostupno na: http://documents.tips/documents/polimerni-materijali.html Datum pristupa: 03.07.2016.

[7] Kovačić, T. *Struktura i svojstva polimera – sveučilišni udžbenik*. Split: Udžbenici Sveučilišta u Splitu; 2010.

[8] *Zbornik: Polimerni materijali i dodatci polimerima*. Zagreb: Društvo za plastiku i gumu; 2005. Dostupno na: https://bib.irb.hr/datoteka/231172.WPolymeric_materials_and_additives.pdf Datum pristupa: 05.07.2016.

[9] Erceg, M. *Prerada plastike i gume*. Dostupno na: https://www.ktf.unist.hr/index.php/zot1/nastavni-materijali-zot/nastavni-materijali?download=2335:prerada-plastike-i-gume-predavanja-ppt Datum pristupa: 05.07.2016.

[10] *Polimeri*. Dostupno na: http://documents.tips/documents/07-polimeri.html Datum pristupa: 06.07.2016.

[11] Hall, C. *Polymer materials an introduction for technologist and scientist, second edition*. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1991.

[12] Burcar, D. *Diplomski rad*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje. 2008.

[13] *Polimerni materijali*. Dostupno na: https://www.scribd.com/doc/210839156/4-Materijali-3-2009-Polimeri-Kon Datum pristupa: 23.06.2016.

[14] Čatić, I. *Proizvodnja polimernih mješavina*. Zagreb: Biblioteka polimerstvo – serija zelena. 2006.

[15] Šercer, M., Opsenica, D., Barić, G. *Oporaba plastike i gume*. Zagreb: mtg topograf d.o.o.; 2000.

[16] *Guma*. Dostupno na: http://enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=23771 Datum pristupa: 01.07.2016.

[17] *Kaučuk*. Dostupno na: http://www.maturski.org/HEMIJA/Kaucuk2.html Datum pristupa: 03.07.2016.

[18] Govorčin Bajsić, E. *Polimerne mješavine – skripta*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2012.

[19] Lovreković, B. *Priprema i karakterizacija PE / PP polimernih mješavina*. Diplomski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2007.

[20] *Polimeri*. Dostupno na: http://www.skriptarnica.net/skripte/doc_download/25-polimerni-materijali.html Datum pristupa: 24.06.2016.

[21] Munk, *P*. *Introduction to macromolecular science*. Canada: John Wiley & Sons, Inc.; 1989.

[22] Caraher Jr., C. E. *Giant Molecules - Essential Materials for Everyday Living and Problem Solving, second edition*. Canada: John Wiley & Sons, Inc.; 2003.

[23] Minga, I. *Ispitivanje gorivosti polistirenskih kompozita*. Diplomski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2009.

[24] Florijanić, F. *Ispitivanje toplinskih i mehaničkih svojstava LDPE kompozita*. Diplomski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2011.

[25] *DIRECTIVE 2000/53/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 September 2000 on end-of life vehicles*. Dostupno na: http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2000L0053:20050701:EN:PDF Datum pristupa: 02.07.2016.

[26] *Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste.* Dostupno na: http://eur-

lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32000L0076 Datum pristupa: 02.07.2016.

[27] Stanojević, D. D., Rajković, M. B., Tošković, D. V. *Upravljanje korišćenim gumama, dometi u svetu i stanje u Srbiji*. Dostupno na: http://www.ache.org.rs/HI/2011/No6/11_3354_2011.pdf Datum pristupa: 21.07.2016.

[28] Samarskiy, B. *Analysis of modernization of tire recycling machine for improvement of environmental sustainability and feasibility*. Bachelor`s thesis. Tempere University of Applied Sciences; 2014.

[29] *GumiImpex-GRP: Reciklaža auto guma.* Dostupno na: http://gumiimpex.hr/portfolio-item/reciklaza-autoguma/ Datum pristupa: 28.07.2016.

[30] *Seminarski rad*. Dostupno na: http://documents.tips/documents/recikliranje-otpadnh-guma.html Datum pristupa: 22.07.2016.

[31] Hodolič, J., Stević, M., Vukelić, Đ., Zajac, A. *Reciklaža i prerada otpadnih pneumatika.* Dostupno na: http://www.cqm.rs/2008/pdf/3/02.pdf Datum pristupa: 22.07.2016.

[32] Pacheco, E. B. A. V., Visconte, L. L. Y., Furtado, C. R. G., Neto, J. R. A. *Recycling of rubber: Mechano-chemical Regeneration*. Dostupno na: https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=36146&osCsid=3712df5600f98259a8bdc1d9baf202e9 Datum pristupa: 26.07.2016.

[33] Meysami, M., Tzoganakis, C. *Thermo-mechanical devulcanization of tire rubber crumb with supercritical CO_2: devulcanized rubber properties.* Dostupno na: https://uwaterloo.ca/institute-polymer-research/sites/ca.institute-polymer-research/files/uploads/files/ipr_mohammedmeysami.pdf Datum pristupa: 26.07.2016.

[34] *Pravilnik o gospodarenju otpadnim gumama*. Narodne novine. 2006. Broj 40. Dostupno na: http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/126724.html Datum pristupa: 27.07.2016.

[35] Anić Vučinić, A. *Gospodarenje otpadom*. Varaždin: Geotehnički fakultet Varaždin; 2014.

[36] *Objašnjenja i upute koncesionarima za skupljanje i oporabu otpadnih guma*. Dostupno na:

http://www.fzoeu.hr/docs/uputa_koncesionari_otpadnih_guma_v1.pdf Datum pristupa: 27.07.2016.

[37] *Odluka o izmjenama naknada u sustavima gospodarenja otpadnim vozilima i otpadnim gumama*. Narodne novine. 2015. Broj 40. Dostupno na: http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_04_40_829.html Datum pristupa: 27.07.2016.

[38] *Pravilnik o izmjenama i dopunama pravilnika o gospodarenju otpadnim gumama*. Narodne novine. 2013. Broj 86. Dostupno na: http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_07_86_1934.html Datum pristupa: 27.07.2016.

[39] *General Catalog.* Gibitre instruments.

POPIS SLIKA

Slika 1. Vremenski tijek svjetske proizvodnje polimera 3
Slika 2. Promjena oblika elastomernih makromolekula djelovanjem sile istezanja 6
Slika 3. Prikaz umreženja tijekom procesa vulkanizacije 7
Slika 4. Guma 8
Slika 5. Kaučukovac s lateksom 8
Slika 6. Strukturna formula - poliizopren 8
Slika 7. Shema dobivanja prirodnoga kaučuka 9
Slika 8. Vulkanizacija prirodne gume 9
Slika 9. SBR 10
Slika 10. SBR proizvodi 10
Slika 11. Mješljiva mješavina polimera A (puna linija) i B (iscrtkana linija) 11
Slika 12. Nemješljiva polimerna mješavina 11
Slika 13. Djelomično mješljiva mješavina polimera A (puna linija) i B (iscrtkana linija) 12
Slika 14. Klasifikacija postupaka preradbe polimera 12
Slika 15. Postupak kalandriranja 13
Slika 16. Postrojenje za prevlačenje 13
Slika 17. Ekstruder 14
Slika 18. Lijevanje kapljevitih monomera 14
Slika 19. Izravno prešanje 15
Slika 20. Posredno prešanje 16
Slika 21. Shematski prikaz procesa injekcijskog prešanja 16
Slika 22. Ekstruzijsko puhanje 17
Slika 23. Faze injekcijskog puhanja 17
Slika 24. Ispitna epruveta za određivanje prekidne čvrstoće 18
Slika 25. Shematski prikaz naprezanja polimera 18
Slika 26. Krivulja naprezanje – istezanje za polimerne materijale 19
Slika 27. Metode recikliranja otpadnih guma 20
Slika 28. Kriogeno usitnjavanje 21
Slika 29. Mehaničko usitnjavanje 22
Slika 30. Regeneriranje gume 22
Slika 31. Devulkanizacija gume 23

Slika 32. Postupak Pirolize 24
Slika 33. Gumiimpex – GRP 27
Slika 34. Proizvodi od reciklirane gume 28
Slika 35. Proizvodnja gumenog granulata i niti 31
Slika 36. Laboratorijska preša 32
Slika 37. Kalupna šupljina 32
Slika 38. Laboratorijski mikser 32
Slika 39. Laboratorijski dvovaljak 32
Slika 40. Reometar 33
Slika 41. Munimetar 34
Slika 42. Kidalica 34
Slika 43. Uređaj za ispitivanje tvrdoće guma 35
Slika 44. Uređaj za mjerenje odbojne elastičnosti 35
Slika 45. Uređaj za mjerenje habanja 36
Slika 46. Prekidna čvrstoća 39
Slika 47. Prekidno istezanje 39
Slika 48. Daljnje zarezivanje 39

POPIS TABLICA

Tablica 1. Najčešće korišteni polimeri 4
Tablica 2. Sastav pripremljenih uzoraka..... 33
Tablica 3. Tablični prikaz rezultata ispitivanja reoloških svojstava na reometru..... 37
Tablica 4. Rezultati ispitivanja „Mooney viskoznosti“ uzoraka..... 38
Tablica 5. Rezultati ispitivanja tvrdoće, odbojne elastičnosti i volumena habanja 40