

Oporaba duromernih i elastomernih materijala

Prlić, Nikolina

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:694905>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-14**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

OPORABA DUROMERNIH I ELASTOMERNIH MATERIJALA

ZAVRŠNI RAD

NIKOLINA PRLIĆ

Matični broj: 909

Split, listopad 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA
SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

OPORABA DUROMERNIH I ELASTOMERNIH MATERIJALA

ZAVRŠNI RAD

NIKOLINA PRLIĆ

Matični broj: 909

Split, listopad 2023.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

RECYCLING OF DUROMERS AND ELASTOMERS

BACHELOR THESIS

NIKOLINA PRLIĆ

Parent number: 909

Split, October 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Studij: Prijediplomski studij Kemijska Tehnologija, smjer kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: prof. dr. sc. Branka Andričić

OPORABA DUROMERNIH I ELASTOMERNIH MATERIJALA

Nikolina Prlić, 909

Sažetak: Duromeri su sintetski polimerni materijali koji nastaju tako da se polimerizat u obliku viskozne kapljevine (smole) umreži i oblikuju u kalupima. Širokog su raspona primjene zbog svojih dobrih fizikalnih, kemijskih i mehaničkih svojstava. Elastomeri su niskoumreženi polimerni materijali na bazi prirodnog ili sintetskog kaučuka i drugih polimera. Procesom vulkanizacije ili drugim načinom umreživanja polimerne molekule kaučuka se poprečno povezuju stvarajući elastomere, tj. gumu. Raširenom upotrebom duromernih i elastomernih materijala nastaju velike količine otpada kojeg je potrebno na adekvatan način zbrinuti. Odlaganjem polimernog otpada bez prethodne uporabe i iskorištavanja vrijednih svojstava, gomilaju se na odlagalištima otpada i ne koriste se u svrhu očuvanja resursa. Postoje tri načina uporabe polimernog materijala, a to su: mehanička, kemijska i energijska uporaba. Odabir određene metode uporabe ovisiti će o strukturi pojedinog polimera.

Ključne riječi: duromeri, elastomeri, uporaba

Rad sadrži: 22 stranice, 14 slika, 23 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

- | | |
|--|---------------|
| 1. prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko | član/komentor |
| 3. prof. dr.sc. Branka Andričić | mentor |

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Study: Undergraduate study of Chemical Technology, orientation Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Supervisor: Branka Andričić, PhD, Full professor

RECYCLING OF THERMOSETS AND ELASTOMERS

Nikolina Prlić, 909

Abstract: Thermosets are synthetic polymeric materials, which appear in the form of liquids or syrups (resins) and are polymerized and formed into molds. They have a wide range of applications due to their good physical, chemical and mechanical properties. Elastomers are polymeric materials of low crosslinking degree based on natural or synthetic rubber and similar polymers. In the process of vulcanization or another type of crosslinking polymer molecules are linked together to form elastomers, i.e. rubber. The widespread use of thermosets and elastomeric materials produces large amounts of waste that need to be adequately disposed of. Disposing of polymer waste without prior recovery and exploitation of valuable properties, waste dumps are piled up and not used for resource conservation. There are three ways to recover a polymer material: mechanical, chemical and energy recovery. The choice of a particular recovery method will depend on the structure of the individual polymer.

Keywords: thermosets, elastomers, recycling

Thesis contains: 22 pages, 14 figures, 23 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Nataša Stipanelov Vrandčić, PhD, Full Prof. | chair person |
| 2. Ivana Smoljko PhD, Assoc. Prof. | member |
| 3. Branka Andričić, PhD, Full Prof. | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen pod mentorstvo prof. dr. sc. Branke Andričić u razdoblju od siječnja do rujna 2023. godine.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Branki Andričić na izdvojenom vremenu, trudu i pomoći prilikom pisanja ovoga rada.

Veliku zahvalnost dugujem svojim roditeljima i svojoj rodbini koji su me pratili tijekom studiranja s ljubavlju, ogromnom podrškom te razumijevanjem. Hvala što ste bili moj najveći oslonac.

Hvala i mojim prijateljima koji su bili uz mene kroz ovo školovanje te ga učinili ugodnijim.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Pretražiti literaturu i dati pregled postupaka uporabe duromernih i elastomernih materijala.

SAŽETAK

Duromeri su sintetski polimerni materijali koji nastaju tako da se polimerizat u obliku viskozne kapljevine (smole) umreži i oblikuju u kalupima. Širokog su raspona primjene zbog svojih dobrih fizikalnih, kemijskih i mehaničkih svojstava. Elastomeri su niskoumreženi polimerni materijali na bazi prirodnog ili sintetskog kaučuka i drugih polimera. Procesom vulkanizacije ili drugim načinom umreživanja polimerne molekule kaučuka se poprečno povezuju stvarajući elastomere, tj. gumu. Raširenom upotrebom duromernih i elastomernih materijala nastaju velike količine otpada kojeg je potrebno na adekvatan način zbrinuti. Odlaganjem polimernog otpada bez prethodne uporabe i iskorištavanja vrijednih svojstava, gomilaju se odlagališta otpada i ne koriste se u svrhu očuvanja resursa. Postoje tri načina uporabe polimernog materijala, a to su: mehanička, kemijska i energijska uporaba. Odabir određene metode uporabe ovisit će o strukturi pojedinog polimera.

Ključne riječi: duromeri, elastomeri, uporaba

ABSTRACT

Thermosets are synthetic polymeric materials, which appear in the form of liquids or syrups (resins) and are polymerized and formed into molds. They have a wide range of applications due to their good physical, chemical and mechanical properties. Elastomers are polymeric materials of low crosslinking degree based on natural or synthetic rubber and similar polymers. In the process of vulcanization or another type of crosslinking polymer molecules are linked together to form elastomers, i.e. rubber. The widespread use of thermosets and elastomeric materials produces large amounts of waste need to be adequately disposed of. By disposing of polymer waste without prior recovery and exploitation of valuable properties, waste dumps are piled up and not used for resource conservation purposes. There are three ways to recovery a polymer material, namely: mechanical, chemical and energy recovery. The choice of a particular recovery method depends on the structure of the individual polymer.

Keywords: thermosets, elastomers, recycling

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Polimerni materijali	2
1.2. Oporaba polimernih materijala	4
2. DUROMERI	7
2.1. Struktura i svojstva duromera	7
2.2. Oporaba duromera	9
3. ELASTOMERI	14
3.1. Struktura i svojstva polimera	14
3.2. Oporaba elastomera	16
4. ZAKLJUČAK	20
5. LITERATURA	21

UVOD

Danas su polimerni materijali neizostavni u bilo kojoj ljudskoj djelatnosti. Polimerni materijali (plastika i guma) čine stalno rastući udio u kućnom i industrijskom otpadu koji se ili ne odlaže primjereno ili se nakuplja na odlagalištima. Budući da se polimerni materijali ne razgrađuju lako, odlaganje polimernog otpada ozbiljan je dugoročni ekološki problem. Većina plastike se postupno razgrađuje te stvara mikročestice koje na kraju završavaju u svim eko sustavima. Oporaba polimernog otpada je postupak tretiranja otpada radi ponovnog korištenja. Postoje tri najčešće metode uporabe polimernog otpada, a to su mehanička, kemijska i energijska. Do danas je najviše razvijena uporaba nekoliko široko primjenjivih plastomera poput poli(etilen-tereftalata), polietilena i poli(vinil-klorida).

Duromeri se ne mogu taliti i ne omekšavaju, imaju umreženu strukturu. Duromeri se zbog svoje umrežene strukture ne mogu reciklirati poput plastomernih materijala. S obzirom na plastomere, duromeri su idealni za uporabu prvi visokim temperaturama. Danas su otpadni duromerni proizvodi veliki izazov u zaštiti okoliša jer velike količine duromernih materijala, zbog ograničenih metoda uporabe svakodnevno završavaju na odlagalištima. Stoga je cilj zbrinuti na adekvatan način proizvode iz duromernih materijala koji se više ne koriste, kako bi smanjili onečišćenja okoliša.

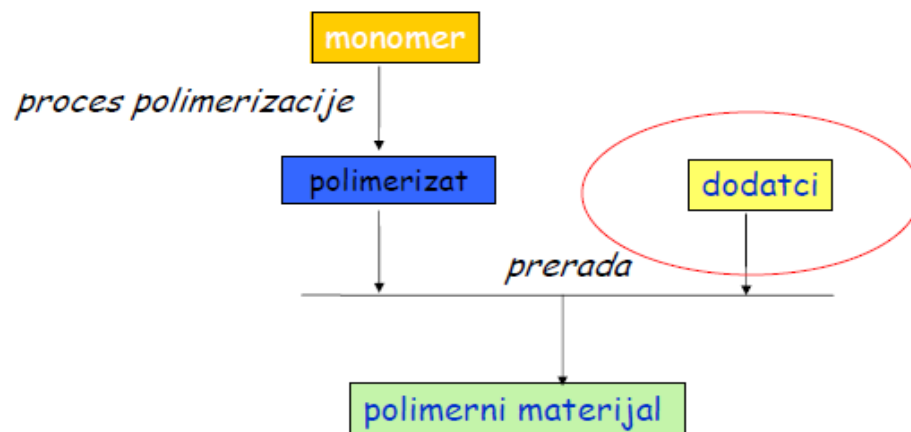
Elastomeri (gume) su materijali koji imaju svojstvo elastičnosti, odakle dolazi i sami naziv elastomer. Mogu omekšavati, ali nisu taljivi. Oporaba elastomernih materijala kao i duromera puno je zahtjevnija nego uporaba plastomera.

Zadatak ovog završnog rada je dati pregled procesa uporabe duromernih i elastomernih materijala nakon uporabe.

1. OPĆI DIO

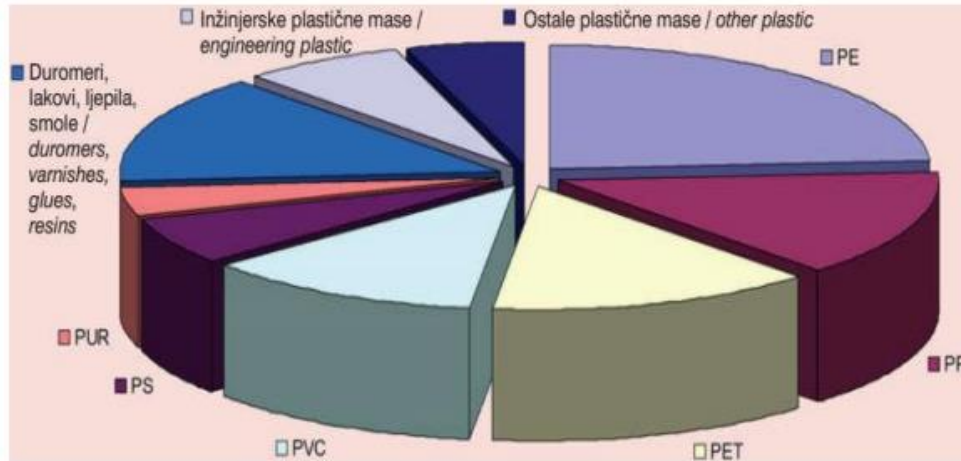
1.1. Polimerni materijali

Polimeri odnosno polimerni materijali na bazi sintetskih polimera ubrajaju se danas u najvažnije tehničke materijale. Imaju malu masu, dobru kemijsku postojanost te nisku cijenu pa stoga zamjenjuju materijale kao što su drvo, metal, staklo, keramika. Njihov razvoj je ubrzao i razvoj drugih područja. Polimerni materijali su višekomponentni sustavi koji se sastoje od polimere komponente i različitih dodataka, slika 1.



Slika 1. Shema dobivanja sintetskih polimernih materijala¹

Danas je upotreba polimernih materijala nezamjenjiva i potrebna. Polimerni materijali primjenjuju se u svakodnevnom životu te u različitim industrijama, primjerice u elektroindustriji i elektroničkoj industriji, brodogradnji, kemijskoj industriji, građevinarstvu, avionskoj i automobilskoj industriji, transportu, poljoprivredi, tekstilnoj industriji, medicini, za izradu ambalaže, sportske opreme, igračkaka, premaza, ljepila itd., slika 2.²



Slika 2. Udjeli korištenja polimera u svijetu³

S obzirom na strukturu, način prerade i primjenska svojstva polimerni materijali dijele se na:

- plastomere ili termoplaste
- duromere ili duroplaste
- elastomere
- elastoplastomere - termoplastične polimere.

Plastomerni i duromerni materijali nazivaju se plastikom, a elastomerni i elastoplastomerni materijali nazivaju se gumama.

Plastomeri su polimerni materijali s linearnim i granatim makromolekulama. Prilikom zagrijavanja do temperature taljenja ili mekšanja ne mijenjaju svoju kemijsku strukturu, stoga njihova preradba predstavlja reverzibilnu promjenu. To je najraširenija skupina polimernih materijala (polietilen, polipropilen, poli(vinil-klorid), polistiren, poli(etilen-tereftalat), polikarbonat, polilaktid itd).

Duromeri su amorfne, netajive i netopljive polimerne tvari koje imaju trodimenzionalnu umreženu strukturu. Pri visokim temperaturama se razgrađuju cijepanjem primarnih kemijskih veza. Posjeduju veliku čvrstoću, toplinsku postojanost i tvrdoću. Umreživanje se provodi tijekom oblikovanja proizvoda te ih nakon toga nije moguće preoblikovati.

Elastomeri su polimerni materijali koji su pri sobnoj temperaturi u viskoelastičnom deformacijskom stanju, amforni su. Mogu se definirati kao dugolančani polimeri koji imaju u svojoj strukturi intermolekulske poprečne veze. Za razliku od duromera imaju nizak stupanj umreženja te imaju svojstvo elastične deformacije. Također, poput duromera, ne mogu se preoblikovati.

Elastoplastomeri, odnosno termoplastični elastomeri, polimerni su materijali koji se ponašaju poput elastomera pri sobnoj temperaturi, dok pri povišenim temperaturama imaju svojstva plastomera, što omogućuje preradu i doradu.⁴

1.2.Oporaba polimernih materijala

Polimerni materijali postaju otpadom kada izgube svoju funkciju tijekom vremena. Polimerni otpad se sastoji od različitih vrsta polimernih materijala koje je teško odvojiti. Kod gospodarenja otpadom treba sagledati idealni tretman s najnižim stupnjem rizika za zdravlje i okoliš te ekonomski isplativ. Plastični otpad biološki nije razgradljiv, što znači da se zadržava dugo u okolišu te su vidljivi negativni učinci na okoliš.⁴ Dodatno, različiti aditivi iz plastičnog otpada mogu uzrokovati opasnost, pa se mogu akumulirati u vodi, tlu, biljkama, životinjama te mogu dospjeti u zrak. Stoga je od ključne važnosti dobro upravljati otpadom kako bi se smanjili i spriječili negativni utjecaji na ljude i okoliš. Polimerni materijali, odnosno proizvodi su neophodni za ljude zbog svih svojih prednosti, imaju jedinstvena svojstva, ovisno o vrsti molekula i načinu na koji se spajaju. Neki se polimeri savijaju i rastežu, poput gume i poliestera, dok su drugi tvrdi i žilavi, poput epoksida i stakla. Polimeri se danas ubrajaju u najvažniji tehnički materijal, ali i vlakna. Međutim, isto tako predstavljaju i prijetnju zbog generiranja velikih količina polimernog otpada i nepopravljive štete u okolišu.⁵ Veliki su izazovi povezani s proizvodnjom, potrošnjom i vijekom trajanja plastike, stoga je iznimno važno raditi na ublažavanju negativnih učinaka prilikom upotrebe polimernih materijala. Sagledavajući današnjicu u kojoj se živi, tek nekolicina ljudi je ekološki osvještana. Spaljivanje polimera je opasno i nepovoljno za

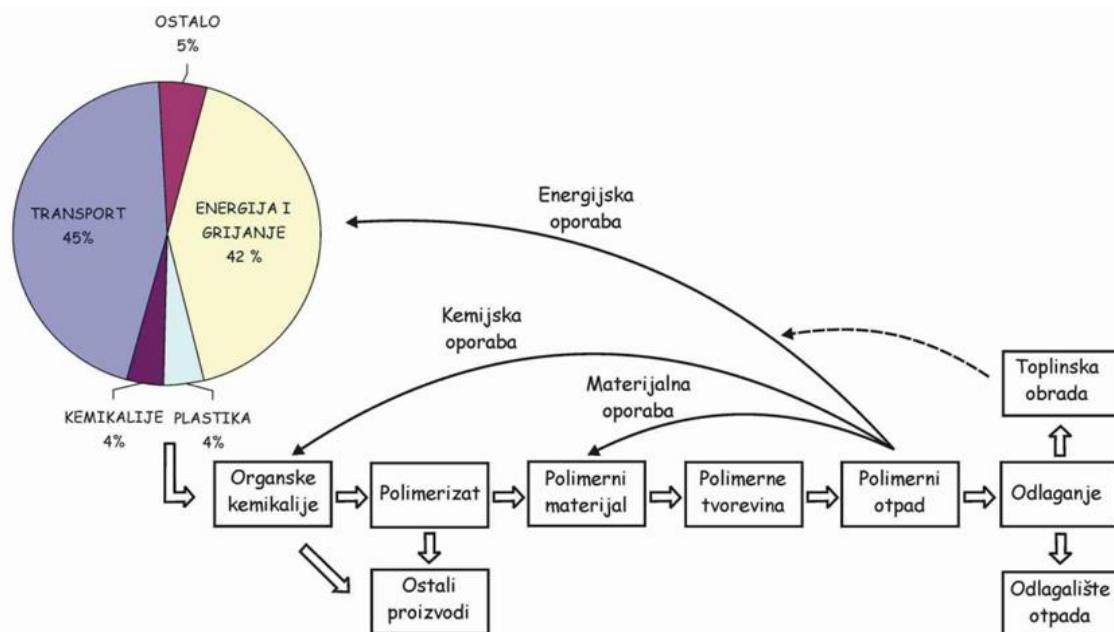
okoliš, dok je korištenje biorazgradivih polimera veoma neekonomično. Vizija kružnog gospodarstva plastike je zapravo učinkovita uporaba polimernog materijala.

Učinkovito gospodarenje otpadom u prvom redu podrazumijeva smanjenje nastanka otpada, zatim ponovnu upotrebu, recikliranje metode odnosno postupke uporabe.

"Recikliranje i ponovna upotreba" je izraz koji se smatra upravo najboljom opcijom za osiguravanje održivosti okoliša. Recikliranjem se minimalizira potreba za novim sirovinama što nam omogućuje očuvanje prirodnih izvora te zahtjeva mnogo malo energije.⁵

Postoji više postupaka uporabe polimernog otpada kojima je glavni cilj korisna uporaba otpada. Najčešće metode uporabe su mehanička, toplinska i kemijska uporaba, biorazgradnja (materijalna ili tvarna uporaba) te energijska uporaba.

Cijeli životni ciklus polimernih materijala prikazan je na slici 3.⁶



Slika 3. Životni ciklus plastike⁶

Mehanička oporaba je postupak preoblikovanja polimera taljevinskim postupcima i najpoznatiji način oporabe plastomera. Ekstrudiranjem se talina plastičnog otpada prerađuje uz dodatak aditiva nastaje poluproizvod u obliku granula koje se zatim prešanjem prevode u oblik konačnog proizvoda. Primarno recikliranje podrazumijeva reciklažu neupotrijebljenog homogenog plastičnog otpada tijekom proizvodnje nekog izratka. Takav materijal se vraća u proces u kojem je nastao. Zatim slijedi sekundarno mehaničko recikliranje koje podrazumijeva recikliranje raznovrsnog i heterogenog plastičnog otpada nastalog od odbačenih predmeta. Cilj sekundarnog mehaničkog recikliranja je dobiti polimernu mješavinu iz koje će se proizvesti novi proizvod traženih svojstava.⁷

U kemijsku oporabu ubrajaju se procesi depolimerizacije i termolize. U postupke depolimerizacije ubrajaju se glikoliza, hidroliza, acidoliza, alkoholiza i aminoliza. Proces termolize obuhvaća postupke kemijske razgradnje polimera djelovanjem topline postupcima rasplinjavanja, pirolize, hidriranja .

Kemijska oporaba nije uvjetovana razvrstavanjem prema vrsti polimera te je prikladnija za veoma onečišćeni otpad i miješani plastični otpad, gdje aditivi i brojna druga onečišćavala ne stvaraju problem u procesu dobivanju konačnog produkta. Produkti kemijske oporabe su brojne kemikalije, uključujući monomere, plinovi ili ulja koja se koriste u organskoj kemijskoj industriji.

Energijska oporaba se koristi za polimerni otpad koji se izdvaja iz mješovitog komunalnog otpada te kod složenijeg i višeslojnog otpada iz različitih industrija kao što je primjerice automobilska, koji nije moguće drugačije oporabiti. Energijska oporaba je zapravo spaljivanje polimernog materijala. Primjenjuje se za plastični i gumeni otpad.⁷

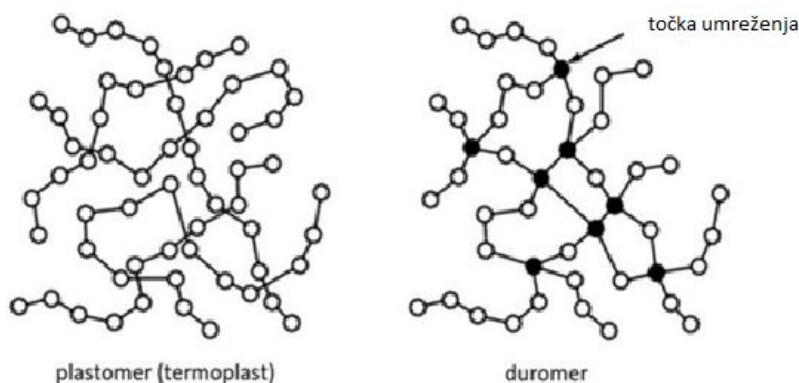
Oporaba polimernih materijala može koristiti okolišu i industriji na mnogo načina, a neki od njih su:

- minimiziranje potrebe za proizvodnjom novih plastičnih i gumenih proizvoda
- minimalno odlaganje plastike i gume na odlagalište
- smanjenje efekta staklenika i globalnog zagrijavanja
- smanjenje zagađenja okoliša
- čuvanje prirodnih resursa
- smanjenje potražnje za sirovinama
- smanjenje emisije ugljičnog dioksida.⁸

2. DUROMERI

2.1. Struktura i svojstva duromera

Polimerni lanci u duomerima su za razliku od plastomera, međusobno povezani primarnim poprečnim vezama kao što je i prikazano na slici 4. Dobivaju se obično u dva stupnja. U prvom stupnju nastaje reaktivna viskozna smola, dok u drugom stupnju zagrijavanjem prelazi u svoj konačni oblik te se ne može preoblikovati.



Slika 4. Prikaz strukture plastomera i duromera⁹

Duomeri vrlo malo omekšavaju, ne tale se, a pri dovoljno visokim temperaturama se razgrađuju. Otporni su na kemikalije, ulja i automobilske tekućine. Kao i većina polimera,

duromeri su električni izolatori. Također struktura dobivena procesom umrežavanja duromere čini idealnim za primjene pri visokim temperaturama.

U duromere se ubrajaju umreženi polimeri dobiveni od fenol-formaldehidnih, epoksidnih, poliesterskih i vinil-esterskih smola. Jeftinije poliesterske smole kombiniraju se s kratkim staklenim vlaknima i jeftinim punilima kako bi se dobili kompoziti za primjene u kojima nisu potrebna visoka mehanička svojstva.

Duromeri se primjenjuju u automobilskoj industriji, zrakoplovnoj industriji, brodogradnji, poljoprivredi, za dijelove kućanskih aparata i pribora, kao komponente električnih i elektroničkih sklopova, pri izradi vjetroelektrana i sl. (slika 5).



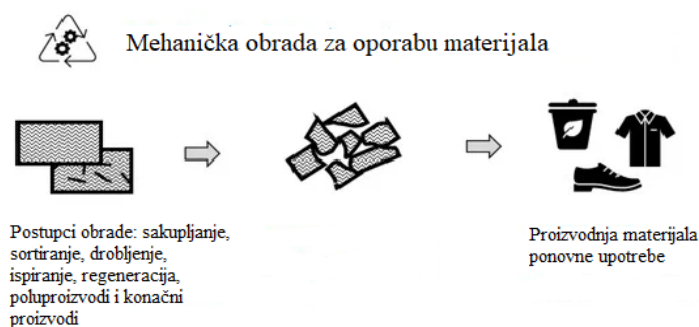
Slika 5. Primjer primjene duromera^{1,10}

2.2. Oporaba duromera

Termoreaktivni materijali, odnosno, duromeri se već dugo smatraju termičko neobradivim zbog prisutnosti kovalentnih intermolekulskih umreženja. Trenutno se većina duromera odlaže na odlagališta ili spaljuje nakon njihovog vijeka trajanja, što je najmanje odgovarajući pristup gospodarenju otpadom.¹¹ Najčešće korišteni duromerni materijali su poliuretanske pjene i epoksidne smole. Stoga se poliuretanske pjene obično pretvaraju u polioli, dok se epoksidi recikliraju kataliziranom alkoholizom ili pod određenim uvjetima pretvaraju u termoplastiku koja se može reciklirati pomoću poliaminskih učvršćivača koji se mogu cijepati na mjestima umreženja. Te tehnologije potiču kružno gospodarstvo i otvaraju poslovne mogućnosti jer se otpad od proizvoda male vrijednosti pretvara u proizvode s visokom dodanom vrijednošću.

Duromerni materijali se mogu uspješno razgraditi toplinskom obradom na različitim temperaturama (iznad 1000°C za spaljivanje, oko 500°C za oksidaciju/izgaranje organskih sastojaka), kemijskom razgradnjom katalizatorom, zračenjem sa ili bez prisutnosti vode, alkohola itd., te mehaničkom obradom.¹²

Mehanička oporaba je jednostavna i ekonomična metoda. Sastoji se od smanjenja veličine otpada za ponovnu upotrebu kao punilo u prahu ili djelomično ojačanih vlaknastih materijala za proizvodnju novih kompozita ili se mogu dodati asfaltu i cementu. U osnovi se sastoji od različitih koraka kao što je sakupljanje i sortiranje, koji su složeni i zahtjevaju dugotrajnu obradu. Zatim slijedi postupak drobljenja i daljnja predobrada kako bi se komponente usitnile na manje komade koji se mogu reciklirati.¹²



Slika 6. Ilustracija mehaničkog recikliranja i oporabe materijala.¹²

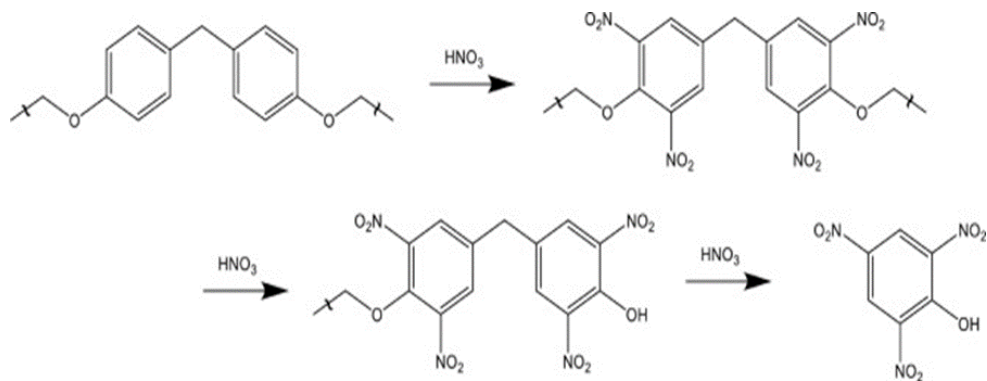
Kemijska uporaba duromernog materijala može se uspješno provesti korištenjem različitih tehnika koje razbijaju trodimenzionalne veze između polimernih lanaca, olakšavajući ekstrakciju monoooligomera i punila. Buduća perspektiva razvoja novih duromernih materijala usredotočit će se na materijale s ugrađenom sposobnošću recikliranja i razgradnje, tj. dinamičke trodimenzionalne kemijske veze koje će se slomiti i ponovno umrežiti "na zahtjev" kada su izložene vanjskim čimbenicima kao što su pH, UV, toplina. Klasični pristup kemijskoj obradi duromera je solvoliza umreženih veza. Okajima i sur. koristili su nadkritični metanol (270°C i 8 MPa) za razbijanje esterskih veza između epoksidne baze i otapanje matrice uzorka ojačanog ugljičnim vlaknima. Autori su pokazali da su korištenjem nadkritične tekućine esterske veze selektivno razbijene, dok su zadržane i C-C veza i oblik mehaničkih svojstava ugljičnih vlakana. To pruža mogućnost korištenja reduciranih monoooligomera i ugljičnih vlakana za proizvodnju novih termoreaktivnih materijala.¹²

Piroliza se može smatrati alternativnom i prikladnom metodom uporabe termoreaktivnih polimera jer predstavlja toplinsku razgradnju organskih komponenti.

Epoksidni materijali mogu se razgraditi dušičnom kiselinom kao što je prikazano na slici 7. Prikazuje se ponašanje razgradnje epoksidnih smola dušičnom kiselinom usporedbom vremena razgradnje i ponašanja epoksidnih smola s različitim strukturama. Za razliku od drugih metoda kemijske uporabe, ovaj se postupak može izvesti pri nižoj temperaturi.

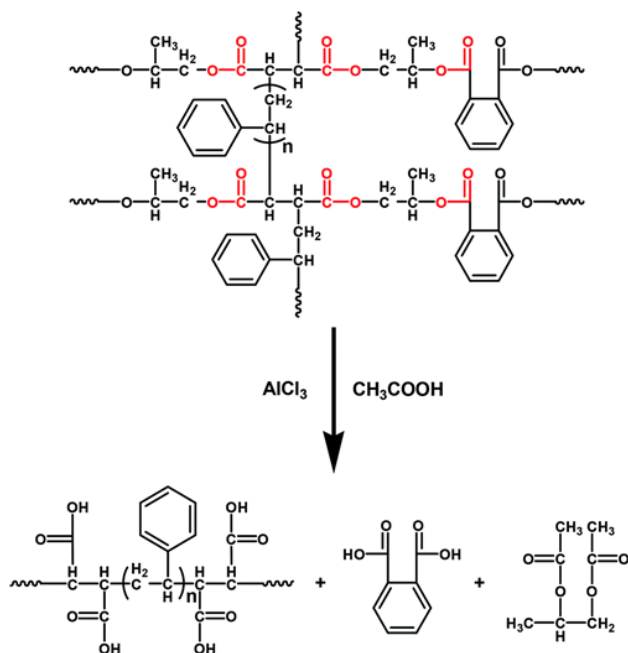
Hanaoka i suradnici u svom radu prezentirali su rezultate istraživanja razgradnje epoksidne smole dušičnom kiselinom kojom su pokazali da kemijska struktura oko veze C-N i prstenasta struktura učvršćivača snažno utječu na razgradnju epoksida.

Rezultati istraživanja mogu pridonijeti za poboljšanje metode razgradnje dušične kiseline koja se koristi za kemijsku preradu i za određivanje epoksidnih smola pogodnih za takvu preradu. U tom istraživanju, različite vrste epoksidnih smola, koje se sastoje od epoksidne smole tipa bisfenol-A i tipičnog aaminskog učvršćivača, proizvedene su i razgrađene pomoću dušične kiseline te stvaraju sekundarnu smolu.¹³



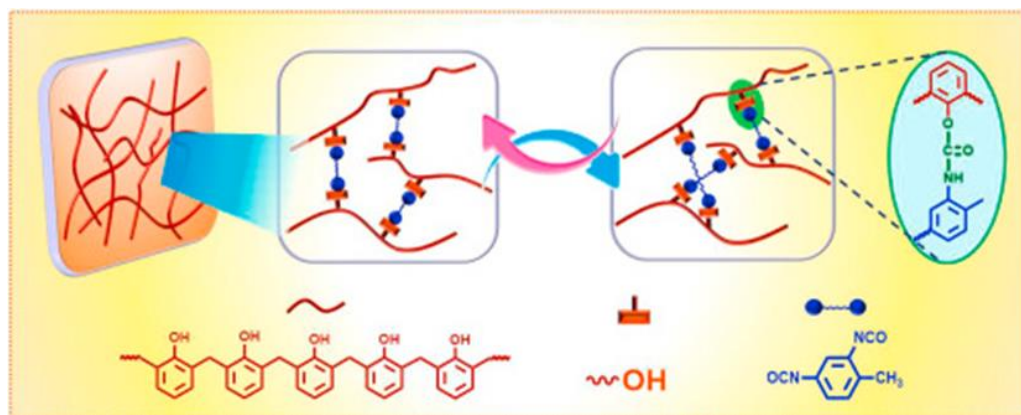
Slika 7. Prikaz razgradnje epoksidne smole dušičnom kiselinom¹³

Nezasićene poliesterske smole čine uglavnom C-C, C-H, C-O veze kako je i prikazano na slici 8. Nezasićene poliesterske smole i njihovi polimerni kompoziti ojačani staklenim vlaknima mogu se kemijski oporabiti kroz ciljano cijepanje veza C-O u smjesi aluminijeva klorida i octene kiseline, pri blagim uvjetima (180°C, 1-3 atm), slika 8.. Aluminijev klorid doprinosi reakciji izmjene acilne skupine između octene kiseline i nezasićene poliesterske smole. Dio C-O veza je odcijepljen AlCl₃/CH₃COOH sistemom što poliadicijom dovodi do produkata, anhidrida maleinske kiseline i stirena, ftalne kiseline te 1,2-propilen glikol acetata.¹⁴



Slika 8. Prikaz kemijske oporabe poliesterskih smola¹⁴

Uz sve veću potražnju za kompozitima na bazi fenol-formaldehidnih smola, stvara se i veća količina otpada te njihovo odlaganje postaje sve veće opterećenje u okolišu. Potpuno reciklirana fenolna smola s dinamičkim umreživanjem lako je dobivena bez ikakvog katalizatora korištenjem komercijalnog novolaka i toluen diizocijanata stvaranjem uretanskih veza. Pri tome ne samo da su sačuvali mehaničku čvrstoću klasične fenolne smole, već su pokazali i učinkovito ponašanje pri opuštanju naprezanja.¹⁵



Slika 9. Prikaz kemijske oporabe fenolnih smola¹⁵

Kemijsko recikliranje može se smatrati vrijednom metodom recikliranja nekih materijala ojačanih termoreaktivnim punilom, iako će nova strategija povezana sa stvaranjem dinamičkih mreža otvoriti dodatne mogućnosti za uspješno recikliranje termoreaktivnih materijala.

Energijska uporaba duromera uključuje spaljivanje duromernih materijala u peći za spaljivanje prilikom čega dolazi do povrata energije. Prednost ove uporabe uključuje kontinuirano recikliranje otpada, pomiješanog s drugim vrstama komunalnog otpada i/ili kontaminiranim tokovima otpada. U nekim mjerama, ekonomski i ekološki problemi mogu se prevladati zajedničkom preradom otpada duromernih materijala u cementnim pećima. Dijelovi otpada pretvaraju se u vrijedan novi materijal budući da termoreaktivna matrica izgara dajući toplinsku energiju, a negorivi ostaci i vlakna koriste se kao sirovina za cementne klinkere. Dakle, zajednička obrada je recikliranje materijala i energije, što omogućuje povrat prirodnih resursa i uštedu fosilnih goriva.¹²

Duromerni materijali su značajni u brodogradnji.

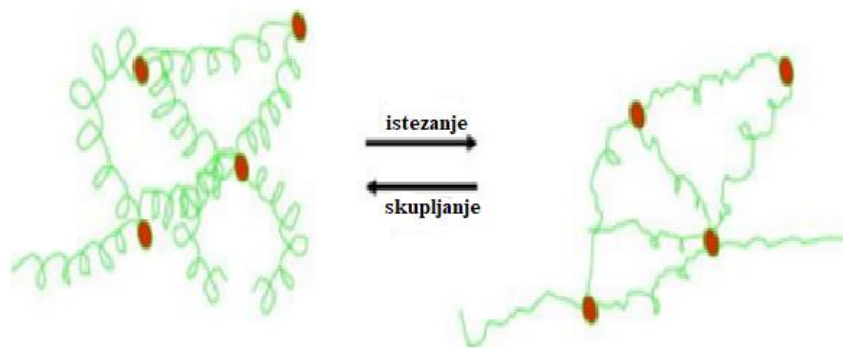
Danas je aktualna problematika vezana za uporabu starih plastičnih brodova. Iako stakloplastika dizajnerima, inženjerima i proizvođačima pruža proizvod umjerene kvalitete i dugog vijeka trajanja, loša sposobnost recikliranja ove termoreaktivne plastike uvijek je bila problematično područje, uglavnom zbog svoje inherentne heterogene strukture. Zbog tehnoloških i ekonomskih poteškoća, recikliranje je gotovo ograničeno na sagorijevanje radi povrata energije bez ili u maloj mjeri ekstrakcije vlakana. Mehanička uporaba ubraja mljevenje materijala od stakloplastike, nakon čega slijedi miješanje dobivenog materijala s primarnim materijalom za novu izgradnju ili obnovu. To je jednostavna i tehnički dokazana metoda. Toplinska obrada ili piroliza uključuje zagrijavanje stakloplastike u inertnoj atmosferi s ciljem ekstrakcije polimernog materijala u obliku ulja. Kemijska uporaba koristi kemikalije za otapanje smole sadržane u stakloplastici. Spaljivanje uključuje sagorijevanje stakloplastike za povrat energije. U ovom slučaju, izgaranje smole rezultira povrat energije, dok stakloplastika zajedno s punilima postaje sastavni dio cementa, što rezultira uporabom materijala.¹⁶

Povećan je interes u Europi i širom svijeta za čamcima za razonodu kojima je istekao životni vijek ili su napušteni. Takvi čamci mogu dovesti do onečišćenja okoliša, kao i troškova uklanjanja iz luka i marina. Budući da će se broj takvih brodova povećavati, odgovarajuće zbrinjavanje će postaje sve važnije pitanje. U Japanu je, primjerice, od 2006. godine redizajnirano 6000 čamaca. Pomorska industrija se spojila sa cementnom industrijom i razvila način korištenja staklenih vlakana kao agregat za miješanje betona. U njihovom sustavu recikliranja otpad od stakloplastike se drobi na male komadiće, koji se dalje miješaju s otpadom termoplastike. Tako se dobiva materijal na bazi cementa. Izgaranje u peći proizvodi potrebnu toplinsku energiju. Staklena vlakna se tope i miješaju s drugim čvrstim materijalima kako bi se dobio visokokvalitetni cement. Materijal koji nastaje recikliranjem starih brodova veoma je koristan i ekonomski važan jer upravo vrijednost broda je u materijalima od kojih je izrađen.¹⁷

3. ELASTOMERI

3.1. Struktura i svojstva elastomera

Elastomeri su amorfni polimerni materijali niskog stupnja umreženja koji se sastoje od makromolekula koje su sposobne vratiti svoj izvorni oblik nakon značajnijeg istezanja, što znači da imaju mogućnost elastične deformacije, slika 10. Pri sobnoj temperaturi elastomeri su u gumastom stanju jer im je staklište niže od temperature primjene. Dvostruke veze u molekulama polimera omogućavaju naknadno umreživanje, što omogućuje elastičnu deformaciju, a sprječava plastičnu deformaciju. Veća gustoća umreženja elastomerima smanjuje elastičnost. Polimeri se prevode u elastomere postupkom umrežavanja. Vulkanizacija je postupak umrežavanja sumporom. Elastomeri se ne mogu rastopiti niti otopiti. Jedna od najčešćih primjena elastomera su gume koje koriste prirodnu gumu zajedno s mješavinom sintetičke gume. Vulkanizacijom ili stvrdnjavanjem poboljšavaju se svojstva smjesa prirodne gume (nizak sadržaj sumpora reda veličine 2% daje meku gumu, dok veća količina sumpora daje tvrdnu gumu). Međutim, time se gubi sposobnost sirovine (uglavnom lateksa) da se biorazgradi.



Slika 10. Prikaz rastezanja elastomera i vraćanje u prvobitno stanje¹⁸

Kaučuk (prirodni i sintetski) je neumreženi polimer koji nakon vulkanizacije i primješavanja dodataka daje gumu te je jedna od najpoznatijih sirovina za dobivanje

elastomernih materijala. Ponekad se svi polimeri za dobivanje elastomera nazivaju kaučucima. Izvor prirodnog poliizoprena ili prirodnog kaučuka je drvo kaučkovac, slika 11.



Slika 11. Izvor prirodnog kaučuka¹⁹

Svojstva gotovog gumenog proizvoda ovise o vrsti kaučuka. Dodavanjem određenih dodataka, modificiraju se svojstva kaučuka kao što su tvrdoća, toplinska postojanost, savitljivost, elastičnost. Brojna su područja primjene elastomera, a neka od njih su: pneumatici, transportne trake, oslonci motora željezničkih i cestovnih vozila, tapecirani namještaj, čepovi, amortizeri, podne obloge, potplati obuće, gumirana platna, konstrukcijski proizvodi, kabela izolacija, brtve, rukavice i dr.

Gume igraju ključnu ulogu u sigurnosti vozila, operativnim troškovima i utjecaju na okoliš. Proizvodnja guma i njihova potrošnja stvara velike količine gumenog otpada koji raste iz godine u godinu stvarajući velik pritisak na okoliš. Postale su visokotehnološki proizvod u kojem je teško postići istodobno poboljšanje prianjanja na mokrim cestama, otpora kotrljanja i otpornosti na habanje (takozvani "čarobni trokut"). Budući da su gume postale visokotehnološki proizvod, sirovine moraju biti dobro definirane i imati dosljedna svojstva. Gume su otporne na razvoj bakterija, vlagu, toplinu, UV zračenje, kiseline, razne vrste razrjeđivača te druge kemikalije. Što se tiče životnog vijeka, postoje dvije vrste guma: gume za višekratnu upotrebu i gume koje se ne mogu ponovno koristiti. Gume za višekratnu upotrebu šalju se tvrtkama za obnavljanje guma koje im daju novi gazni sloj i

ponovno ih stavljaju u pogon. Neprikladne za ponovnu upotrebu uključuju gume koje se ne mogu obnoviti zbog ozbiljnih oštećenja, strukturnih deformacija ili visokog stupnja istrošenosti. Takve gume su početni materijal za recikliranje.²⁰

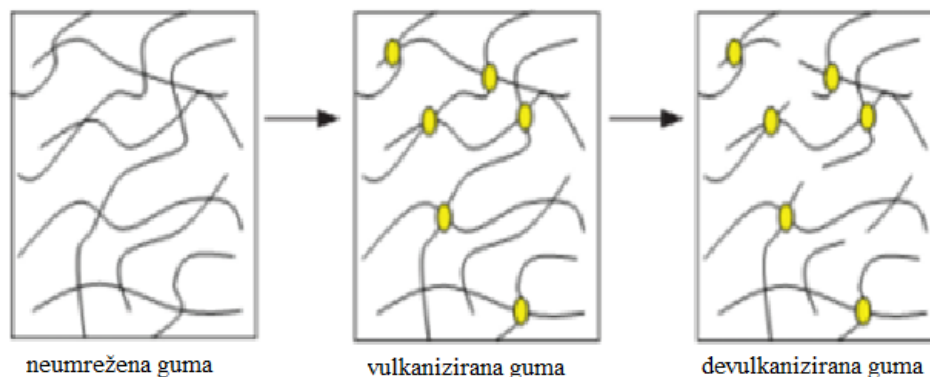
Recikliranje gume se ubraja u djelatnost održivog razvoja jer se dobivaju vrijedne sirovine i proizvode novi proizvodi.

U svijetu se godišnje proizvede (i odlaže) oko 40 milijuna tona guma i one su postale veliki problem za okoliš. Iako su odlagališta otpadnih guma vidljiva javnosti i izazivaju široku zabrinutost, mogućnosti zbrinjavanja guma nakon životnog vijeka uključuju spaljivanje u cementarama i njihovo mljevenje u fini prah za dodavanje asfaltu ili betonu, o čemu se rijetko raspravlja u široj javnosti.²⁰

3.2. Oporaba elastomera

Vulkanizirani elastomeri odnosno gume, ne mogu se ponovno rastaliti stoga ih je posebno teško oporabiti. Oporaba otpadnih guma uključuje preuzimanje i prijevoz otpadnih guma od sakupljača, razvrstavanje i skladištenje prije prerade, pripremu otpadnih guma za preradu i preradu otpadnih guma. Prije su glavni načini gospodarenjem otpadom gume i drugih gumenih proizvoda odlaganje na odlagališta, spaljivanje, na primjer, u cementarama i mljevenje u fini prah. U Republici Hrvatskoj sustav gospodarenja otpadnim gumama uspostavljen je 2006. godine. Danas se gospodarenje otpadnim gumama organizira sukladno odredbama Zakona o gospodarenju otpadom („Narodne novine“ broj 84/21) i Pravilnika o gospodarenju otpadnim gumama („Narodne novine“ broj 113/16). Pravo recikliranje sirovina nije moguće za složene smjese poput guma, ali može se provesti devulkanizacija kako bi se umreženi polimer mogao koristiti za preradu u nove gumene proizvode, slika12.²⁰

U najjednostavniju mehaničku oporabu gume ubraja se proces mljevenja gume, kojim se dobiva guma koja se koristi kao punilo, tj. ojačalo u novim proizvodima.



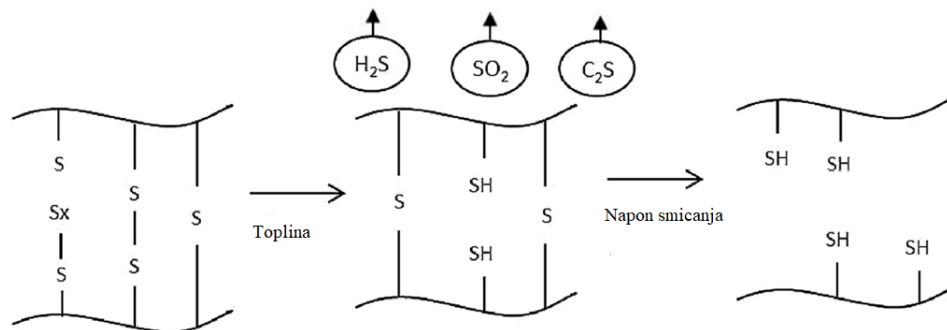
Slika 12. Prikaz strukture umreženog, vulkaniziranog i djelomično devulkaniziranog elastomera²⁰

U kemijsku uporabu gume ubraja se proces devulkanizacije.

Odlaganje rabljenih guma i gumenog otpada jedan je od najvećih izazova u gospodarenju otpadom 21.stoljeća. Jedna od ekološki prihvatljivih mogućnosti recikliranja ove vrste materijala je razbijanje njihove trodimenzionalne strukture. Ovaj tretman, nazvan devulkanizacija, može se definirati kao proces koji uzrokuje selektivno uništavanje kemijskih veza sumpor-sumpor i ugljik-sumpor bez uništavanja glavne mreže i bez uništavanja materijala. Devulkanizirana guma može se miješati s primarnom gumom ili s drugim vrstama matrica kako bi se dobile nove formulacije bez značajnog smanjenja mehaničkih i fizičkih svojstava.²¹

Devulkanizacija, odnosno kidanje sulfidnih mostova kemijskim, termofizičkim ili biološkim sredstvima, obećavajuća je metoda koja se istražuje više od 50 godina.¹⁸ Proces devulkanizacije ima za cilj selektivno cijepanje intermolekulskih veza, dok intramolekulske veze ostaju netaknute. Točnije, devulkanizacija se može definirati kao proces u kojem se poli-, di- i monosulfidne veze nastale tijekom procesa vulkanizacije potpuno ili djelomično razgrađuju. To znači da je devulkanizacija proces koji ne uzrokuje razgradnju osnovnog lanca polimera. Selektivnost je teško postići, jer je energija potrebna za kidanje veze S-S i C-S (227 i 273 kJ/mol) vrlo blizu energiji potrebnoj za kidanje veze C-C (348 kJ/mol). Što je veća selektivnost postupka devulkanizacije, to će biti bolja mehanička svojstva devulkaniziranog materijala. Proces devulkanizacije postao je zanimljiva tehnologija koja može podržati koncept kružne ekonomije.²²

Proces devulkanizacije prikazan je na slici 13.



Slika 13. Prikaz procesa devulkanizacije²²

Za proces devulkanizacije otpadni gumeni materijal se obično prvo prerađuje u mljevenu gumu, slika 13. Bez obzira na metodu devulkanizacije, neki od temeljnih polimernih lanaca ipak se kidaju tijekom devulkanizacije pa se svojstva obrađenog materijala razlikuju u usporedbi s izvornim polimerom. Korištenje devulkanizirane gume može smanjiti troškove konačnog proizvoda. Ovisno o željenoj primjeni, devulkanizirana guma može se ponovno upotrijebiti u dobivenom obliku ili pomiješati u različitim količinama s primarnim polimerom ili drugim polimerima.²²

Energijska uporaba je proces spaljivanja u kojem se gume i sav gumeni otpad spaljuju bez prethodne obrade. Svrha procesa je generiranje toplinske energije.²²

Osim rješavanja problema recikliranja velikih količina gumenih proizvoda kao što su gume, potrebno je pronaći rješenja za učiniti proizvodnju sirovina (poput lateksa/prirodne gume) održivijom te učiniti abraziju čestica mikroplastike iz guma manje štetnom, tj. biorazgradivom. To bi se moglo postići odgovarajućim bioplastičnim materijalima.

Očekuje se da će svjetska flota osobnih automobila nastaviti rasti i da će gume u budućnosti biti potrebne u većim količinama. Stoga su potrebne održive opcije s isteklim vijekom trajanja, a potrebno je potražiti ekološki prihvatljivije sirovine. Koncept kružne ekonomije mora se proširiti na elastomere, poput gume, i njegove proizvode. Tehnologija devulkanizacije obećavajuće je područje sa stvarnim potencijalom za veliko usvajanje u bliskoj budućnosti. Stoga vlade i EU moraju uvesti nove zakone za kružno gospodarstvo i podržati tvrtke u razvoju još učinkovitijih tehnologija recikliranja otpada.²²



Slika 14. Usitnjavanje otpadne gume.²³

4. ZAKLJUČAK

Duromeri i elastomeri, polimerni su materijali, koji su tema ovoga završnog rada, vrijedna su sirovina koja se ne reciklira dovoljno te neiskorištena završava na odlagalištima. Odlaganje polimernog otpada, bez prethodne uporabe i iskorištavanja vrijednih svojstava plastičnih materijala, može značajno, negativno, utjecati na okoliš, zdravlje ljudi te biljni i životinjski svijet. Stoga je potrebno duromerne i elastomerne materijale materijalno ili energijski oporabiti. Postoje tri načina uporabe polimernog materijala, a to su: mehanička, kemijska i energijska uporaba. Odabir određene metode uporabe ovisiti će o strukturi pojedinog polimera. Duromeri su polimerni materijali trodimenzionalne umrežene strukture koja predstavlja problem pri uporabi duromernih materijala. Najčešći postupci uporabe duromera su kemijska te energijska uporaba. Duromerni materijali su značajni u brodogradnji. Stoga je u ovom radu istaknut problem recikiranja starih brodova. Mehanička uporaba je jedno od najbolje mogućih rješenja pri recikliranju starih plastičnih brodova zbog niskih troškova te veoma niskog negativnog utjecaja na okoliš. Energijska uporaba se provodi kada mehanička te kemijska uporaba nisu isplative niti izvedive.

Elastomeri odnosno gume su složena smjesa, koje pored umreženih polimera sadrže i mnogo različitih dodataka. Jedno od najboljih rješenja je postupak koji omogućuje preokret vulkanizacije i čime ponovno čini elastomerni materijal topljivim i recikliranim je upravo devulkanizacija. Također, danas se često koristi i mljevenje gume, čime guma postaje ojačalo u novim proizvodima te proces spaljivanja gume.

Općenito, sljedeći princip održivog razvoja, nije cilj upotrijebiti neki proizvod, iskoristiti ga i baciti, već je cilj upravo taj proizvod ponovno upotrijebiti, popraviti, ili ga materijalno ili energijski oporabiti.

5. LITERATURA

1. *B. Andričić*, Polimerni materijali, predavanja, KTF, Split, 2010.
URL: <https://www.ktf.unist.hr/index.php/nastavni-materijali-knjiznice/repozitorij-265?start=40> (28. 6. 2023.)
2. *V. Gilja, Z. Katančić, Lj. Kratofil Krehula, A. Peršić, Z. Hrnjak-Murđić*, Primjena naprednih polimernih materijala, pregledni rad, *Kemija u industriji*, **68** (2019) 487-496, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2019.041>
3. *J. Bonato, Đ. Šabalja, Đ.*, Tehnologijski razvoj i prve primjene polimernih materijala, *Scientific Journal of Maritime Research*, **26/2** (2012), str. 307.
4. URL:http://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_materijali_sve.pdf (29.6.2023.)
5. *I. Šola, N. Gušić, D. Lovrić*, Gospodarenje otpadnim vrećicama, *Kemija u Industriji* **63** (2014) 209–211
6. *M. Erceg*, Oporaba plastike, recenzirana skripta, *Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2014./2015.*, str. 53
7. *A. Ptiček Siročić*, Recikliranje i zbrinjavanje otpada, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012. str. 275
8. *R. Francis(Ed.)*, *Recycling of Polymers, Methods, Characterization and Applications*, Wiley, Kottayam, 2016, str. 2-3
9. URL: <https://pressmediabih.com/tehnologija/2023/25/02/koliko-se-plastike-stvarno-reciklira-u-svijetu-detaljno-objasnjeno/> (15. 6. 2023.)
10. URL: <https://amodindustries.co.in/wordpressblog/?p=7> (12. 10. 2023.)
11. URL: <https://www.prescouter.com/inquiry/recycling-of-thermoset-materials/> (16. 10. 2023.)
12. *E. Moricci, N. Tz. Dintcheva*, Recycling of Thermoset Materials and Thermoset-Based Composites: Challenge and Opportunity, *Progress in Recycling of (Bio)Polymers and Composites*, **14 (19)** (2022), 4153, doi: <https://doi.org/10.3390/polym14194153>
13. *T. Hanaoka, Y. Arao, Y. Kayaki, S. Kuwata, M. Kubouchi*, Analysis of nitric acid decomposition of epoxy resin network structures for chemical recycling, *Polymer degradation and stability*, **186** (2021) 109-537, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109537>

14. *Y. Wang, X. Cui, Q. Yang, T. Deng, Y. Wang, Y. Yang, S. Jia, Z. Qin, X. Hou*, Chemical recycling of unsaturated polyester resin and its composites via selective cleavage of the ester bond, *Green chemistry* 17 (2015) 4527-4532, doi:10.1039/c5gc01048a
15. *X. Liu, Y. Li, X. Xing, G. Zhang, X. Jing*, Fully recyclable and high performance phenolic resin based on dynamic urethane bonds and its application in self-repairable composites, *Polymer* 229 (2021) 278-321, doi:
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124022>
16. *M. Onal, G. Nesar*, End-of-Life Alternatives of Glass Reinforced Polyester Boat Hulls Compared by LCA, *Composites and Advanced Materials*, 27 (2018) 963-973, doi:
<https://doi.org/10.1177/096369351802700402>
17. *R. Dehajla, D. Legović*, Disposal of Worn Out Fiberglass Recreational Boats, *Pomorski izbornik Posebno izdanje*, 2 (2018), 143-153, doi:
<https://doi.org/10.18048/2018-00.143>
18. *Z. Hrnjak Murgić*, Zbrinjavanje polimernog otpada, recenzirana skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021., str. 4-5
19. URL: <https://liszt.hr/prirodni-kaucuk/> (30.6.2023.)
20. *A. Ptiček Siročić, F. Florijanić, M. Šokman, D. Dogančić*, Recikliranje otpadne gume devulkanizacijom, *Kemija u industriji* 68 (2019) 189-195
doi:<https://doi.org/10.15255/KUI.2018.044>
21. *M. Budiša, A. Ptiček Siročić*, Gospodarenje otpadnom plastikom, *Kemija u industriji*, 71 (2022) 623–632, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2021.091>
22. *E. Markl, M. Lackner*, Devulcanization Technologies for Recycling of Tire-Derived Rubber: A Review, *Recent Advances in Rubber Recycling*, 13 (2020) 1246,
doi:10.3390/ma13051246
23. URL: <https://bs.petmynet.ru/2624-recycling-tires.html> (1.7.2023.)