

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Špela Tratnik

KROŽNO GOSPODARJENJE Z ELASTOMERI

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

KROŽNO GOSPODARJENJE Z ELASTOMERI

Diplomsko delo

Študent(ka):	Špela TRATNIK
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	izr. prof. dr. Miroslav HUSKIĆ
Delovni mentor:	dr. Rok PREBIL

Slovenj Gradec, september 2023

IZJAVA

Podpisana Špela Tratnik izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- diplomsko delo zaradi zagotavljanja konkurenčne prednosti, varstva industrijske lastnine ali tajnosti podatkov naročnika:

ne sme biti javno dostopno do 01.09.2025

Po preteku časovno omejenega javnega dostopa v skladu s 1. odstavkom 21. člena in 23. členom Zakona o avtorski in sorodnih pravicah (Ur. l. RS, št. 16/2007-UPB in spremembe) dovoljujem, da se zgoraj navedeno diplomsko delo shrani v Knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Za pomoč pri pisanju in izdelavi diplomskega dela se zahvaljujem mentorju, izr. prof. dr. Miroslavu Huskiću. Zahvaljujem se podjetju Siliko d.o.o. in mentorju dr. Roku Prebilu, za omogočanje izdelave diplomskega dela ter vso podporo, za na novo pridobljeno znanje in pomoč pri sami izvedbi. Prav tako se zahvaljujem družini in prijateljem, ki so me podpirali med študijem.

Iskrena hvala vsem.

POVZETEK

Krožno gospodarjenje z elastomeri

Predelava polimernih materialov je v industriji plastike za zmanjševanje okoljske škode ključnega pomena. Metode recikliranja elastomerov v primerjavi z ostalimi polimernimi materiali niso zelo razširjene. Zaradi zapletene sestave elastomernih materialov je težko poiskati optimalno metodo, kako jih predelati za primerno ceno, hkrati pa zagotoviti, da material obdrži čim več prvotnih lastnosti. V sodelovanju s podjetjem Siliko d.o.o. smo iskali način, kako predelan reciklat NR/BR vrniti nazaj v proizvodnjo, s tem pa zmanjšati odpad podjetja in posledično onesnaževanje okolja. Vzeli smo tri različne reciklate (eden last podjetja, druga dva sta kupljena), na katerih smo potem izvajali meritve. Naredili smo zmesi z različnimi vsebnostmi reciklatov (5 %, 10 % in 15 %) in na njih opravili natezni preizkus, termogravimetrično analizo (TGA), merjenje gostote in trdote, reoloških lastnosti, abrazije, odbojne odpornosti, staranje materiala na vročem zraku in analizo trajne tlačne deformacije, z namenom, da prikažemo obnašanje materiala v različnih pogojih. Na podlagi teh rezultatov smo določili, kateri reciklati bi ustrezali zahtevam za vrnitev le-teh v proizvodnjo.

Ključne besede:

Naravni kavčuk, butilni kavčuk, krožno gospodarjenje, reciklat, življenjski cikel izdelka.

SUMMARY

Circular economy with elastomers

The processing of polymer materials is of key importance in the plastics industry, for reducing environmental damage. Elastomer recycling methods are not widespread, compared to other polymer materials. Due to the complex composition of elastomer materials, it is difficult to find the optimal method to process them at a reasonable price, while preserving as many of the original properties of the material as possible. In cooperation with Siliko d.o.o. we looked for a way to return the processed NR/BR recyclate back into production, thus reducing the company's waste and the resulting environmental impact. We took three different recyclates (one owned by the company, the other two were purchased), on which we then performed measurements. We made mixtures with different contents of recyclates (5 %, 10 % and 15 %), and performed a tensile strength test, thermogravimetric analysis (TGA), measurement of density and hardness, rheological properties, abrasion, rebound resistance, aging of the material in hot air and analysis of permanent compressive deformation, in order to show the behavior of the material in different conditions. Based on these results, we identified which recyclables would meet the requirements for their return to production.

Keywords:

Natural rubber, butyl rubber, circular economy, recycled material, life cycle assesment.

KAZALO

1 UVOD	1
1.1 Opis splošnega področja dela	1
2 TEORETIČNI DEL	3
2.1 Splošno o elastomerih	5
2.2 Recikliranje elastomerov	6
2.3 Podjetje Siliko d.o.o.	9
2.4 Ocena življenjskega cikla (Life Cycle Assessment)	10
3 EKSPERIMENTALNI DEL	12
3.1 Uporabljen material	12
3.2 Priprava zmesi regeneratov	12
3.3 Recepture vzorcev	16
3.4 Metode karakterizacije	17
3.4.1 Natezni preizkus	17
3.4.2 Trdota	20
3.4.3 Gostota	20
3.4.4 Reometer	21
3.4.5 Abrazija	22
3.4.6 Trajna tlačna deformacija	23
3.4.7 Staranje materiala na vročem zraku	24
3.4.8 Termogravimetrična analiza (TGA)	25
3.4.9 Odbojna odpornost	26
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	28
4.1 Natezni preizkus	28
4.2 Trdota	28
4.3 Gostota	29
4.4 Reometer	30
4.5 Abrazija	31
4.6 Trajna tlačna deformacija	31
4.7 Staranje materiala na vročem zraku	32
4.8 Termogravimetrična analiza (TGA)	32
4.9 Odbojna odpornost	33
5 SKLEP	35
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	36
SEZNAM SLIK	37
SEZNAM TABEL	38
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	39
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	40
PRILOGE	41

Priloga 1: Graf nateznega preizkusa za referenčni vzorec po ISO 37 _____	41
Priloga 2: Graf nateznega preizkusa za referenčni vzorec po ISO 34-1 _____	41
Priloga 3: Graf nateznega preizkusa za vzorec 1B-2 po ISO 37 _____	42
Priloga 4: Graf nateznega preizkusa za vzorec 1B-2 po ISO 34-1 A _____	42
Priloga 5: Graf nateznega preizkusa za vzorec 3B-2 po ISO 37 _____	43
Priloga 6: Graf nateznega preizkusa za vzorec 3B-2 po ISO 34-1 A _____	43
Priloga 7: Graf TGA za referenčni vzorec _____	44
Priloga 8: Graf TGA za vzorec 1C _____	44
Priloga 9: Graf TGA za vzorec 1C-2 _____	45
Priloga 10: Graf TGA za vzorec 2C _____	45
Priloga 11: Graf TGA za vzorec 3C _____	46
Priloga 12: Graf TGA za vzorec 3C-2 _____	46

1 UVOD

1.1 Opis splošnega področja dela

Svetovno povpraševanje po polimernih materialih se je v zadnjih štiridesetih letih štirikrat povečalo in naj bi še naraščalo, kar bo imelo negativne posledice za okolje. Javnost se zaveda okoljske škode, ki jo povzroča plastika, zlasti ob koncu njihovega življenjskega cikla, na primer, ko pri zgorevanju sprošča toplogredne pline in onesnažuje zrak ali vodo in tla v obliki mikroplastike [1]. Velik del odpadnih polimernih materialov predstavljajo elastomeri. Elastomeri so sintetični materiali, ki se pri sobni temperaturi zlahka upognejo, zvijejo, raztegnejo ali deformirajo ter se lahko vrnejo v prvotno obliko in dimenzije. Obstaja veliko elastomerov, ki se uporabljajo v avtomobilski industriji za izdelavo številnih komponent, kot so tesnila, izolatorji, cevi, puše in tesnila. Avtomobilska industrija je največji sektor uporabe, ki porabi več kot 45 % celotne proizvodnje elastomerov po vsem svetu [2].

Recikliranje elastomernih materialov ni tako razširjeno kot pri bolj tradicionalnih termoplastičnih in duroplastičnih polimerih. Uspešno recikliranje gumenih odpadkov je danes eden največjih izzivov pri ravnanju z odpadki [3]. Zaradi zapletene formulacije elastomerov je iskanje praktičnih metod za primerno ceno recikliranja odpadnih elastomernih materialov resna dilema za industrijo. Odlaganje odpadkov na odpad je najlažji način, vendar pa obstaja več pomanjkljivosti – največja izmed njih je onesnaževanje okolja. Del izrabljenih pnevmatik se reciklira v namen za pridobivanje energije (gorivo za proizvodnjo pare, električne energije, celuloze, papirja, apna in jekla) in pirolizo (proizvodnja saj, cinka, žvepla, jekla, olja in plina). Razvite so bile tudi nekatere okolju prijazne tehnike recikliranja, kot je triboelektrična separacija, penasta flotacija, ampak so te metode drage, pridobljeni reciklirani elastomeri pa se razlikujejo po čistosti, velikosti, obliki in kakovosti površinske topografije [4]. Ena izmed najboljših metod reciklaže elastomerov je dodajanje mletega reciklata v osnovni (virgin) material, kar smo uporabili tudi v diplomskem delu.

Eno izmed največjih težav pri mehanskem recikliranju in mešanju regenerata v osnovni material povzroča predvsem variabilnost surovin in kombiniranje le-teh, kar povzroča nihanje posameznih lastnosti. To je možno premagati z uporabo različnih kompatibilnih dodatkov, spremembo vulkanizacijskega sistema ipd [3].

Dodajanje vulkanizacijskih sredstev v nenasičen kavčuk izboljša trdnost gume zaradi nastanka zamrežene strukture [4].

Glavni cilj diplomskega dela je prikazati koncept krožnega gospodarstva na rekonstrukciji in ponovni uporabi odpadnega elastomernega materiala. Na podlagi cilja bomo najprej določili ustrezen regenerat elastomera (naravni kavčuk (NR), butilni kavčuk (BR)), pripravili različne mešanice materiala z izbranim regeneratom in izvedli ustrezno karakterizacijo vzorcev.

Naša hipoteza je:

- Regenerat materiala bo imel slabše lastnosti kot osnovni material.
- S spremembo recepture bomo izboljšali ugodne lastnosti za možnost ponovne uporabe materiala v proizvodnji.

2 TEORETIČNI DEL

Izdelki iz gume se široko uporabljajo v različnih aplikacijah, kot so pnevmatike, tekoči trakovi, cevi, žice in kabli, podplati za čevlje, tesnila za okna in vrata itd. Letna proizvodnja kavčuka na prebivalca po vsem svetu znaša približno 3,5 kg. Proizvodnja naravnega kavčuka je leta 2000 znašala le 6,8 milijona ton, leta 2019 pa je proizvodnja narasla na 13,6 milijona ton. Proizvodnja sintetičnega kavčuka je leta 2000 znašala 10,9 milijona ton, leta 2019 pa je narasla na 15,1 milijona ton. Azija prevladuje v svetovni proizvodnji kavčuka (92 % naravnega kavčuka na svetu se proizvede v Aziji, zlasti na Kitajskem, Tajskem, v Vietnamu in Kambodži) [5].

Velikost svetovnega trga elastomerov je bila leta 2021 ocenjena na 92 milijard USD in pričakuje se, da bo do leta 2030 preseгла okoli 165 milijard USD, s skupno letno stopnjo rasti (CAGR) v višini 6,71 %, v obdobju napovedi 2022 do 2030, kar prikazuje graf 1 [6].



Graf 1: Velikost globalnega trga elastomerov v letih 2021- 2030 (USD billion) [6]

Avtomobilski sektor je največji sektor uporabe elastomerov po vsem svetu, saj porabi več kot 45 % celotne proizvodnje. Avtomobilski elastomeri imajo večjo porušitveno deformacijo in nižji Youngov modul v primerjavi z drugimi materiali, ki se uporabljajo v avtomobilski industriji. Po zadnjih podatkih o porabi elastomerov na svetovnem trgu v avtomobilski industriji napovedujejo, da se bo trg povečal s CAGR v višini 5,32 % in dosegel približno 46,5 milijonov USD do konca leta 2027. Dejavniki, ki spodbujajo rast avtomobilskega trga, vključujejo zahteve tako osebnih kot gospodarskih vozil. Vse večja uporaba visokozmogljivih vozil iz lahkih materialov s strani potrošnikov povečuje rast trga avtomobilskih elastomerov [2].

Svetovni trg avtomobilskih elastomerov je mogoče razdeliti glede na vrsto uporabe, kot so [2]:

- pnevmatike,
- notranjost avtomobilov,
- zunanost avtomobilov.

Segment pnevmatik prevladuje na trgu z največjim deležem porabe sintetičnih in naravnih elastomerov. V notranjosti in zunanosti avtomobilov pa uporabljamo kavčke za [2]:

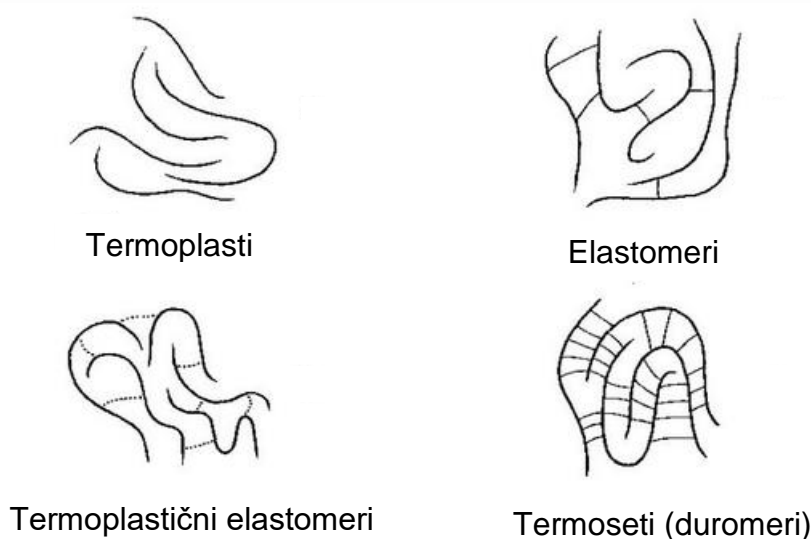
- cevi in tesnila,
- zračne blazine,
- zavore in vzmetenje,
- vratne plošče,
- nadzorne plošče,
- prenosne in transportne trakove,
- sedeže,
- instrument in plošče, mehke na dotik.

Pričakuje se, da bosta trg poganjala naraščajoče povpraševanje po novih vozilih in naraščajoči razpoložljivi dohodek potrošnikov. Poleg tega so strogi vladni standardi in politike za zmanjšanje onesnaževanja, povečanje učinkovitosti vozil in zagotavljanje varnosti potnikov povzročili široko uporabo in povpraševanje po avtomobilskih elastomerih. Pričakuje se, da bo vse večja ozaveščenost o različnih prednostih avtomobilskih elastomerov, kot so zmanjšanje emisij, zmanjšanje hrupa, izboljšanje zmogljivosti in izboljšanje varnosti, povečalo povpraševanje po več vrstah avtomobilskih elastomerov [7].

Vse večja potreba po lahkem, vzdržljivem, fleksibilnem materialu z visoko odpornostjo proti obrabi in boljšim delovanjem pri nizkih temperaturah je eden od najpomembnejših dejavnikov, ki spodbujajo povpraševanje po avtomobilskih elastomerih. Tudi nihanje cen surove nafte in njenih tržnih nadomestkov neposredno ali posredno vpliva na stroške proizvodnje avtomobilskih elastomerov. Pandemija COVID-19 je negativno vplivala na gospodarski trg. Vlade je prisilila, da so leta 2020 zaprle svetovne meje ter začasno zaprle industrije in trge. Zaprtje proizvodnih obratov v regijah je povzročilo znatno izgubo poslov in prihodkov ter nihanje cen surovin in zalog. Motnje v svetovnih dobavnih verigah so negativno vplivale na prodajo izdelkov, dobavne načrte in proizvodnjo, kar je privedlo do opaznega padca prodaje avtomobilov, s tem pa tudi do zmanjšanja povpraševanja po avtomobilskih elastomerih. Vendar se pričakuje, da si bo trg v predvidenem obdobju hitro opomogel in nazaj dosegel ravni pred COVID-om. Prav tako se pričakuje, da bodo tekoče raziskave in tehnološki razvoj na področju avtomobilskih elastomerov ter potreba po njih v prihodnosti poganjali trg [7].

2.1 Splošno o elastomerih

Elastomeri so elastični materiali, ki se po obremenitvi povrnejo v skoraj prvotno obliko, po popolni sprostitvi uporabljene sile. So netopni in netaljivi, kar pomeni, da lahko le nabreknejo v topilih, kot sta npr. benzen in metil etil keton. Te lastnosti se pojavijo, ker so makromolekule elastomerov, v nasprotju s termoplasti, zamrežene s kemičnimi vezmi, kar prikazuje slika 1. Zamreženje preprečuje, da bi dolgoveržne molekule ob uporabi sile zdrsnile druga mimo druge in da bi se raztopile v topilih ali stalile s segrevanjem. Število prečnih povezav se lahko poveča, dokler ne nastane togo omrežje, kot v primeru trde gume [8].



Slika 1: Konfiguracija polimerov [8]

Elastomeri se proizvajajo iz surovih kavčukov, v katere vgradimo različne komponente (zamreževala, polnila, mehčala,...). Dobljene mešanice gume so običajno lepljive, termoplastične in topne v močnih topilih. Med vulkanizacijo (zamreževanjem) se verižne molekule surove gume povežejo s široko razmaknjenimi prečnimi povezavami. Po zamreževanju ima material visoko stopnjo elastičnosti, izgubi svojo lepljivost, postane netopen v topilih in netaljiv pri segrevanju ter bolj odporen proti kvarjenju, ki ga povzročajo dejavniki staranja [8].

Prvi korak mešanja gume je običajno mehčanje surove gume z mehansko obdelavo, kar je mogoče storiti na dvovaljčnikih in laboratorijskih mešalnikih. V tem mehkem stanju se guma zmeša z različnimi sestavinami za mešanje, ki so običajno podane v delih na težo, na podlagi 100 delov surovega kavčuka (phr). Splošno formulo gume prikazuje tabela 1 [8].

Tabela 1: Splošna formula gume [8]

Sestavina	Deli na težo
Surova guma	100
Polnilo	50
Mehčalo	5
Antioksidant	1
Stearinska kislina	1
Cinkov oksid	5
Pospeševalo	1
Žveplo	2
Skupaj	165

Vsaka sestavina ima posebno funkcijo, bodisi pri predelavi, vulkanizaciji ali končni uporabi izdelka. Različne sestavine je mogoče razvrstiti glede na njihovo specifično funkcijo v naslednje skupine [8]:

- polnila (saje in nečrna polnila),
- mehčala (polnila, pomožna sredstva za obdelavo, posebna mehčala),
- antidegradanti (antioksidanti, antiozonanti, posebni staralni upori, zaščitni voski),
- sestavine za vulkaniziranje ali zamreževanje (vulkanizacijsko sredstvo, pospeševalci, aktivatorji),
- sestavine za posebne namene (barvni pigmenti, sredstva za penjenje, napenjanje, zaviralci gorenja, vonjave, antistatiki).

Vendar pa lahko številne sestavine delujejo na več kot en način. Tipičen primer je cinkov oksid, ki lahko deluje kot aktivator, vulkanizacijsko sredstvo, polnilo ali barvni pigment, odvisno od tega, za kaj je izbran [8].

Ko je dobljena masa v plastičnem stanju, jo je mogoče oblikovati z uporabo sile, kar lahko dosežemo s stiskanjem med valji (kalandriranje), postopkom brizganja ali potiskanjem skozi odprtino želene oblike (ekstrudiranje). Ko je masa oblikovana v želeno obliko, jo je treba pretvoriti v elastičen material. To dosežemo s postopkom vulkanizacije, običajno pod tlakom pri povišani temperaturi z uporabo različnih tehnik, kot so vulkanizacija s stiskanjem, odprta vulkanizacija in kontinuirana vulkanizacija. Kemični proces vključuje ustvarjanje navzkrižnih povezav med polimerne makromolekule z delovanjem vulkanizirajočih sestavin, saj brez teh kemičnih vezi ni mogoče izboljšati fizikalnih lastnosti mešanice gumenih zmesi. Precej verjetno je, da navzkrižne vezi povežejo makromolekule skupaj tako, da celotna masa postane ena sama molekula. Zamreženje gume imenujemo tudi utrjevanje, ker je to proces, pri katerem se surovina pretvori v uporaben izdelek [8].

2.2 Recikliranje elastomerov

Znano je, da razgradnja polimera (biorazgradnja) traja dolgo in škodljivo vpliva na okolje, zato je odlaganje polimernih odpadkov resen okoljski problem. Odpadne gume so zaradi svoje sestave in lastnosti bogati materiali in s tem viri dragocenih surovin.

Odpadne pnevmatike lahko kategoriziramo kot obrabljene pnevmatike ali pnevmatike ob koncu življenjske dobe. Nekatere od teh pnevmatik ob koncu življenjske dobe pa še vedno ustrezajo merilom za uporabo na cesti. Vključitev različnih dodatkov, kot so stabilizatorji, antioksidanti in antiozonanti v vulkanizirane gumene zmesi jih naredijo odporne na biorazgradnjo, fotokemično razgradnjo, kemične reagente in toplotno razgradnjo. Zaradi te kompleksne formulacije je iskanje praktičnih metod s primerno ceno za recikliranje odpadnih gum resna dilema za industrijo pnevmatik [4].

Zavržene gumijaste cevi, jermeni in čevlji so različne vrste odpadnih izdelkov iz gume. Vendar pa je industrija pnevmatik glavna uporaba gume (65 % svetovne proizvodnje), saj proizvajajo največje količine odpadnih gumijastih materialov, zato je recikliranje gume pogosto opredeljeno kot recikliranje pnevmatik. Trenutno se po vsem svetu zavrže 1,5 milijarde gum na leto, ki vsebujejo do 90 % vulkaniziranega kavčuka, ki ga ni mogoče preprosto reciklirati zaradi njegove kompleksne zamrežene strukture. Kemična sestava pnevmatik vpliva na njihovo mehansko obnašanje in življenjsko dobo. Kot je prikazano v tabeli 2, se tipične sestave pnevmatik za osebna vozila (7,5–9 kg) in tovornjake (50–80 kg) razlikujejo glede na vsebnost gume in ostalih komponent [4].

Tabela 2: Sestave gum [4]

Material	Osebna vozila [%]	Tovornjaki [%]
Kavčuk	41-48	41-45
Saje	22-28	20-28
Kovine	13-16	20-27
Tekstil	4-6	0-10
Dodatki	10-12	7-10

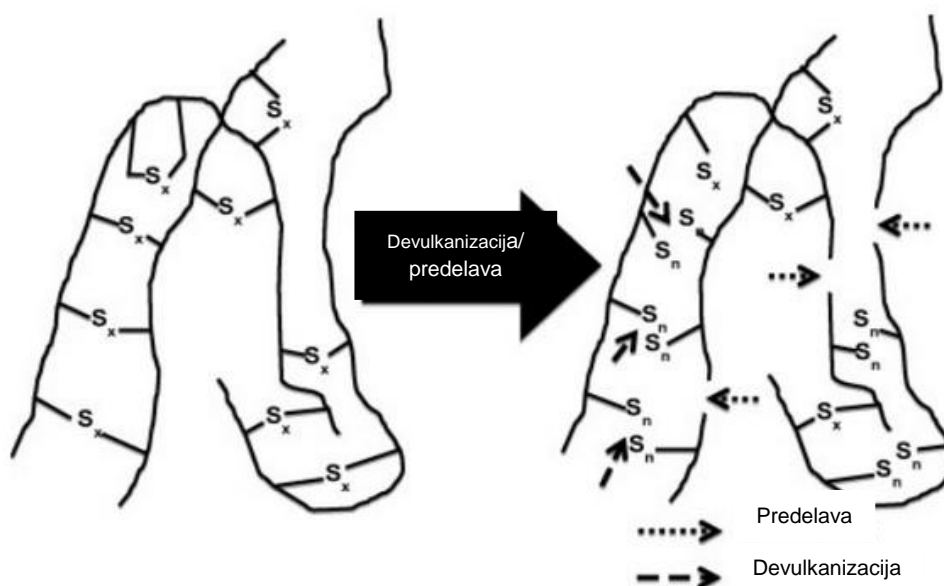
Čeprav je vulkanizirane odpadne gume težko reciklirati, so to zelo trpežni, močni in prožni materiali, ki jih je mogoče uporabljati kot idealna polnila v proizvodnji kompozitov [4].

Vulkanizirani kavčuki so netaljivi in netopni materiali s 3D zamreženo strukturo (100 % vsebnost gela), ki jih je težko obdelati in predelati za nadaljnjo proizvodnjo spojin. Zato morajo biti te gume, ki jih želimo ponovno predelati, delno topne z nižjo gostoto zamreženja, kar lahko dosežemo z delnim uničenjem začetne premrežene strukture, s čimer povečamo mobilnost verige. Običajne tehnike za delno razbijanje zamrežene strukture vulkaniziranih gum so termomehanska, termokemična, ultrazvočna in mikrovalovna tehnika. Ne glede na uporabljeno metodo obstajata dva koncepta, povezana s postopkom uničenja zamrežene strukture gume, devulkanizacija in predelava (angl. reclamation). Predelava temelji na pretrganju C–C vezi v gumeni strukturi, da se zmanjša molekulska masa in pridobi nekaj plastičnosti. Po drugi strani pa je devulkanizacija specifična cepitev S–S in C–S vezi, ki delno uniči 3D mrežo, da se ustvari plastičnost. V idealnem postopku devulkanizacije se gumijasto ogrodje ne sme poškodovati. Vendar selektivni razpad zamrežene strukture znotraj vulkanizirane gume ni mogoč brez poškodb nekaterih vezi C–C v glavni verigi. Tabela 3 prikazuje

energijo, potrebno za pretrganje različnih vezi zamrežene gume. V prvem primeru je potrebna energija za pretrg C-C vezi, v drugem primeru za pretrg S-C vezi, v zadnjih dveh primerih pa je prikazana energija za pretrg S-S vezi. Na splošno lahko pride do obeh postopkov hkrati, kar oteži njuno razlikovanje v določenem procesu, kar je prikazano na sliki 2 [4].

Tabela 3: Energija, potrebna za pretrg vezi v vulkaniziranih gumah [4]

Tip vezi	Energija potrebna za pretrganje vezi [kJ/mol]
C-C	348
C-S-C	285
C-S-S-C	268
C-S _x -C	251



Slika 2: Shematska predstava devulkanizacije in predelave [4]

Zanimiva možnost je mešanje odpadnih gum s plastiko (z delovanjem toplote in pritiska), da se zmanjšajo končni stroški izdelkov zaradi manjše količine uporabljenega neobdelanega materiala. Odpadne gume je treba zdrobiti/zmleti na manjše delce (ang. downsizing) za lažjo vgradnjo v plastične matrice. V tabeli 2 je razvidna sestava gum, v kateri se nahajajo tudi tekstil in jeklo, ki jih je potrebno ločiti od gume, kar pa lahko dosežemo z uporabo pnevmatskih separatorjev in elektromagnetov. V tabeli 4 je predstavljenih več načinov zmanjševanja velikosti odpadnih gum, s katerimi pridobimo tudi različne površinske lastnosti. Razrezane pnevmatike se lahko po obdelavi uporabljajo kot polnilo v čistih/svežih polimerih, kot so gume, termoplasti in duroplastne mešanice za gradbeništvo, avtomobilске aplikacije, športno opremo in drugo [4].

Tabela 4: Splošne metode zmanjševanja velikosti odpadnih pnevmatik [4]

Metoda	Opis	Prednosti	Slabosti
Ambientalna metoda (0,3 mm)	Ponavljajoče se mletje v drobilniku, mlinih, nožih, granulatorjih in valjarjih.	Visoko razmerje med površino in prostornino.	Temperatura se lahko dvigne do 130 °C, oksidacija na površini granulotov, hlajenje je potrebno za preprečitev izogrevanja.
Mokro mletje (100 µm)	Mletje suspenzije zdrobljene gume z brusnim kamnom, voda hladi granulate in brusni kamen	Nižja stopnja razgradnje granulotov, velika površina in volumen.	Potreben je korak sušenja in drobljenja gume pred mletjem.
Vodni curek	Vodni curek višji od 2000 bar in visoke hitrosti, ki se uporablja za odstranjevanje gume.	Okolju varen, varčen z energijo, nizka raven hrupa in brez onesnaževal.	Zahteva visok pritisk in usposobljeno osebje.
Berstoffova metoda	Združuje valjar s posebej zasnovanim dvopolžnim ekstruderjem v liniji.	Majhna velikost zrn, velika specifična površina in nizka vlažnost.	Ni znano.
Kriogeni proces (75 µm)	Guma, ohlajena v tekočem dušiku, in zdrobljena z udarnim mlinom.	Brez površinske oksidacije granulotov, čistejši granulati.	Visoki stroški tekočega dušika, visoka vlažnost granulotov.

2.3 Podjetje Siliko d.o.o.

Podjetje Siliko d.o.o. je razvojni dobavitelj in proizvajalec tehničnih izdelkov iz elastomerov in termoplastov z več kot 30-letno tradicijo. V tem obdobju se je proizvodni program razširil in danes obsega dejavnosti, s katerimi lahko kupec dobi celovito storitev od idejne zasnove, konstrukcije in izdelave orodja do velikoserijske proizvodnje. 70 % vse proizvodnje izvozijo na trg Evropske unije, predvsem kupcem nemške avtomobilske industrije. Hkrati je podjetje pomemben dobavitelj za industrijo bele tehnike na evropskem trgu, sodelujejo pa tudi s partnerji na področju elektroindustrije, sanitarne industrije in gradbene industrije [9].

Glavne dejavnosti podjetja so [9]:

- Razvoj tehničnih izdelkov iz elastomerov in termoplastov,
- konstrukcija in izdelava orodij za brizganje elastomerov, termoplastov in tekočih silikonov,
- proizvodnja izdelkov iz elastomerov in termoplastov,
- proizvodnja izdelkov iz tekočega silikona,
- kombinacije kovina-elastomer in kombinacije termoplast-elastomer.

Podjetje izpolnjuje zahteve standardov ISO 9001 ter avtomobilskega standarda ISO TS 16949. S politiko poslovanja, skladnega z okoljem, v katerem delujejo, so se zavezali k skrbi za čim manjše obremenjevanje okolja, kar potrjujejo tudi s pridobitvijo standarda ISO 14001. Tako med drugim skrbijo za varčno porabo energije z

energetsko varčnimi stroji, ogrevanjem proizvodnih prostorov z izmenjevalci toplega zraka in zaprtim sistemom kroženja hladilne vode v proizvodnji [9].

V podjetju Siliko d.o.o. stremijo k zmanjšanju odpadkov iz odpadne gume, ki nastanejo v proizvodnji. Z uvedbo prestrezanja tehnološkega izmeta in vračanja le tega v proizvodni proces so že zmanjšali količino odpadne gume, njihov namen pa je z novimi projekti in raziskavami to še izboljšati.

Tehnološki izmet, katerega zbirajo na označenih mestih v proizvodnji v obliki polizdelkov in ga nato z ustrežno predelavo vračajo v proizvodnjo, nastane predvsem pri brizganju izdelkov.

Večina odpadkov in nevarnih odpadkov v podjetju nastane [9]:

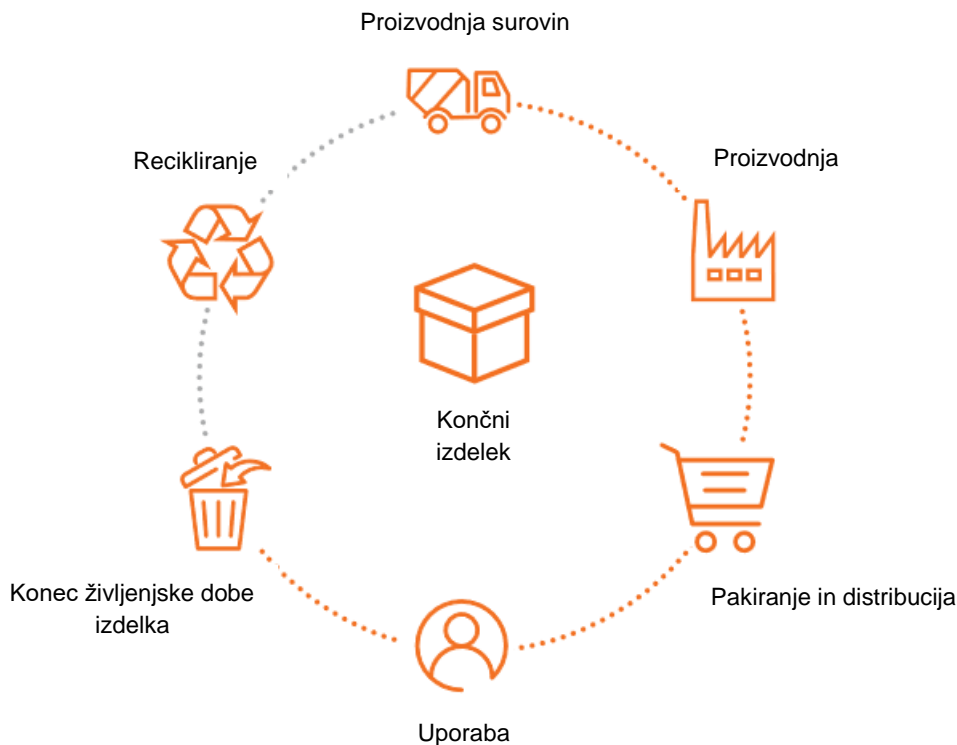
- v procesu proizvodnje gumenotehničnih izdelkov in orodij,
- pri vzdrževanju,
- pri administrativno – tehničnih in strokovnih delih.

2.4 Ocena življenjskega cikla (ang. Life Cycle Assessment)

Ker si podjetja in javni organi prizadevajo zagotoviti, da so njihove dejavnosti (nakupi, investicije, procesi) čim bolj trajnostne, se je treba za ocenjevanje uspešnosti različnih rešitev zanesti na robustne meritve. Ocena življenjskega cikla (LCA) je splošno sprejeta metodologija, ki ocenjuje vplive izdelka na okolje (npr. podnebne spremembe, poraba vode) v celotnem življenjskem ciklu izdelka. Upošteva porabo virov (vključno z energijo) ter emisije, sproščene v zrak, vodo in tla. Vplivi na okolje se ocenjujejo v celotnem življenjskem ciklu izdelka ali opravljene storitve, od pridobivanja surovin, potrebnih za njegovo proizvodnjo, pa vse do njegovega konca življenjske dobe, ki jo LCA praktiki imenujejo od »zibelke do groba«. Pristop, uporabljen za izvajanje LCA, je standardiziran s strani ISO 14040 in ISO 14044, ki podrobno opisujeta ključne korake, ki jih je treba zagotoviti za kakovost in trdnost vsake ocene [10].

Slika 3 prikazuje celotni življenjski cikel izdelka, od proizvodnje vhodnih surovin do reciklaže.

Življenjski cikel izdelka



Slika 3: Prikaz celotnega življenjskega cikla izdelka [10]

V celotnem življenjskem ciklu gumenega izdelka nastajajo škodljive snovi oz. polutanti. Med proizvodnimi procesi nastajajo trdni delci, žveplov dioksid in dušikovi oksidi. Odlaganje gumijastih odpadkov na odlagališča lahko zasede dragocene zemljiške vire in povzroči "črno onesnaženje", ali celo povzroči požarno katastrofo brez ustrezne obdelave. Dosedanje študije LCA o gumah, vključujejo večino prej naštetih okoljskih vplivov v njihovih življenjskih ciklih. Da bi razumeli, ali so izboljšave lastnosti gume ekonomsko učinkovite, je treba upoštevati stroške proizvodnje gumijastih materialov in končnih izdelkov iz gume. Kot protipostavka LCA je strošek življenjskega cikla (LCC), metoda za vrednotenje vseh stroškov izdelka skozi celotne faze življenjskega cikla, vendar pa obstaja le nekaj študij, povezanih z LCC izdelkov iz gume. Na primer, Kang et al. je izvedel LCC in LCA metodi na novi generaciji pnevmatike in dokazal znatne prihranke pri porabi energije v življenjskem ciklu in stroških izdelka. Integrirana metoda LCA in LCC lahko spodbuja preoblikovanje tradicionalne gumarske industrije v zeleno gumarsko industrijo in zagotovi trden metodološki okvir okoljskega oblikovanja izdelkov iz gume [5].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljen material

V diplomski nalogi smo uporabili NR in BR ter 3 različne reciklate NR/BR, enega iz podjetja, druga dva sta bila kupljena:

- reciklat SRC450EVO, proizvajalec: Rubber Conversion S.r.l., Italija,
- reciklat RAVAGO RUBBER Tire Reclaim, proizvajalec: Ravago, Belgija,
- reciklat NR,NR/BR,NR/BIIR.S400, reciklat podjetja Siliko d.o.o.

Reciklat NR/BR zmesi podjetja Siliko nastane iz odpadne gume (dolivki in izmet v proizvodnji), kjer pa je pomembno, da je material vulkaniziran, saj ne-vulkanizirane gume ne moremo zmleti. Odpadno gumo najprej grobo zmeljejo v podjetju, nato pa pošljejo v Italijo na fino mletje (velikost 600 mikronov) in nato nazaj v proizvodnjo podjetja.


Tabela 5 prikazuje recepturo reference materiala, brez dodanega recyklata NR/BR, na osnovi katere smo nato pripravljali regenerato.

Tabela 5: Receptura reference

Sestavina	Referenca [phr]
NR	70
BR	30
NR/BR mletina	x
Pirolizne saje	110
Silika	x
Mehčala	5
Ohranjevala	17
Procesni dodatki	3
Aktivatorji	4
Vulkanizacijski sistem	4,7
Skupaj	243,7

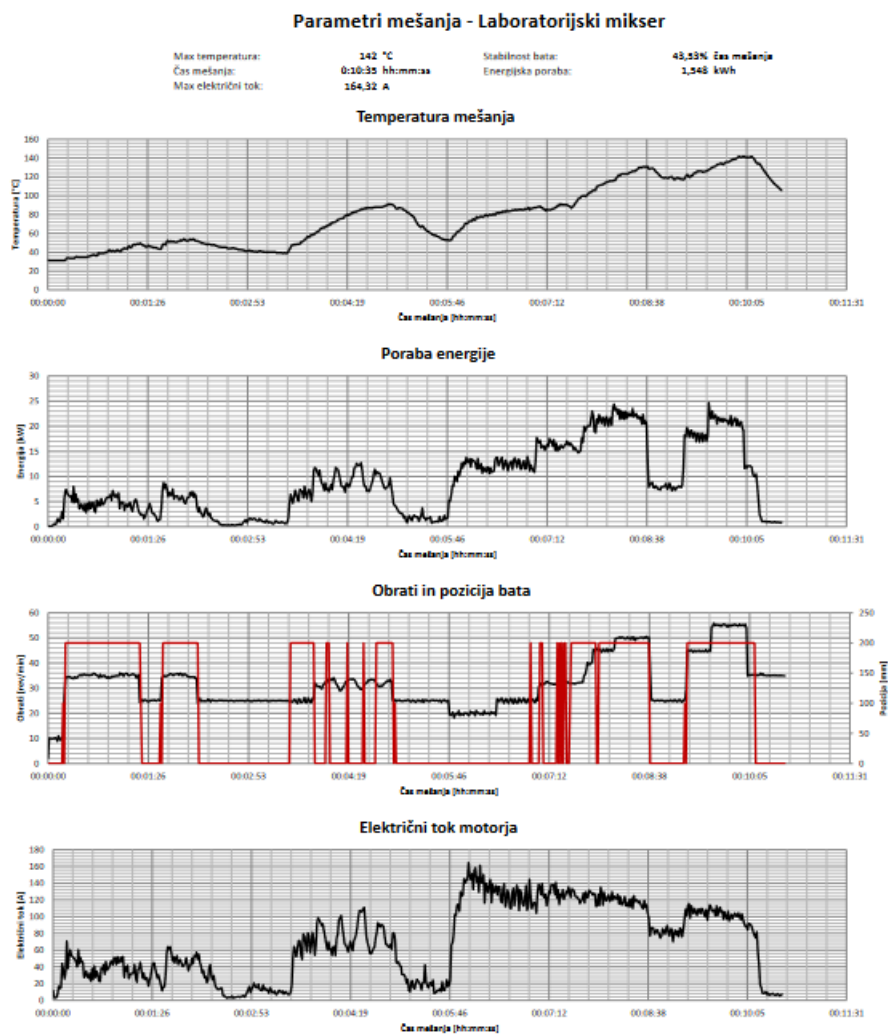
3.2 Priprava zmesi regeneratov

Vsaka zmes ima svoj dnevnik, v excel obliki, kjer se vpisujejo predvidene recepture glede na zahtevane lastnosti materiala, rezultati testiranja osnovnih testov (natezni preizkus, trdota, gostota, reometer) in nato nove recepture za izboljšavo lastnosti. Na podlagi vnesene recepture smo dobili tehtalno karto, po kateri smo nato pripravili ustrezne količine sestavin za mešanje gume. Primer tehtalne karte (brez podatkov) prikazuje slika 4.

		Tehtalna karta		Datum: 25.1.2023
OB_R11_003_01				Naročnik:
Zmes:	Delovni nalog:	Projekt:		
1234567	xxxxxxxx	yyy		
Ident	Opis	Masa za pripravo osnove [g]	Masa kemikalije za domešavanje [g/800,00 g osnove]	
000001	Naravni kavčuk			
000002	Polnilo			
000003	Mehčalo			
000004	Antioksidant			
000005	Stearinska kislina			
000006	Cinkov oksid			
000007	Pospeševalo			
000008	Žveplo			
	VSOTA	0,00	800,00	
Opombe				

Slika 4: Primer tehtalne karte podjetja

Prvi korak mešanja sestavin (brez vulkanizacijskega sistema – pospeševalo in žveplo) je mešanje v laboratorijskem mešalniku. Najprej smo v laboratorijski mešalnik dali samo NR, da je poteklo masticiranje, kjer so se porušile primarne vezi v kavčuku, šele nato smo dodali BR in mletino oz. regenerat. Ko sta se oba kavčuka premešala, smo dodali ostale osnovne sestavine. Pomembno je, da se sestavine premešajo čim hitreje, čim bolj, da dobimo homogeno zmes. Drugi korak mešanja poteka na dvovaljčnem mlinu. Prej dobljeno zmes smo dali na dvovaljčni mlin in dodali vulkanizacijski sistem, dobro premešali vse sestavine ter s tem dobili željeno zmes. Slika 5 predstavlja parametre mešanja zmesi na laboratorijskem mešalniku.



Slika 5: Parametri mešanja na laboratorijskem mešalniku

Zadnji korak priprave plošče/vzorca je vulkanizacija v laboratorijski stiskalnici. Vsaka končana zmes ima svojo naročilnico, na kateri imamo podane pogoje vulkanizacije, temperiranja in seznam potrebnih testov. Glede na pogoje vulkanizacije smo od pripravljene zmesi odrezali kos (od 110 g – 130 g), ki smo ga nato vulkanizirali na ustrezni temperaturi, v določenem času. Po vulkanizaciji zmesi smo dobili vzorčno ploščo, ki se je morala ohlajati 16 ur, preden smo jo lahko testirali.

Tabela 6 prikazuje pogoje vulkanizacije za posamezen vzorec. Referenčni vzorec je zmes brez dodatka reciklata. Vzorci 1 vsebujejo reciklat št. 1, vzorci 2 reciklat št. 2 in vzorci 3 reciklat št. 3. Oznaka A pomeni, da vzorec vsebuje 5 % reciklata, oznaka B 10 % ter oznaka C 15 %. Vsako naslednje poimenovanje (npr. vzorec 1B-2) pomeni spremembo recepture (npr. zvišanje/znižanje določenega polnila).

Tabela 6: Pogoji vulkanizacije

Št. vzorca	Čas vulkanizacije [min]	Temperatura vulkanizacije [°C]
Referenca	20	155
Vzorec 1A	20	155
Vzorec 1B	6	160
Vzorec 1C	6	160
Vzorec 1B-2	6	160
Vzorec 1C-2	6	160
Vzorec 2A	20	155
Vzorec 2B	20	155
Vzorec 2C	20	155
Vzorec 2C-2	20	155
Vzorec 3A	20	155
Vzorec 3B	20	155
Vzorec 3C	20	155
Vzorec 3B-2	20	155
Vzorec 3C-2	20	155

3.3 Recepture vzorcev

Tabela 7 prikazuje recepture za vzorce z regeneratom 1. Za pripravo smo vzeli osnovno recepturo, ki smo ji nato dodali različne vsebnosti regenerata. Vzorcema 1B-2 in 1C-2 smo zvišali vsebnost žvepla v vulkanizacijskem sistemu za izboljšanje trdote.

Tabela 7: Recepture za vzorce z regeneratom 1

Sestavina	Vzorec 1A [phr]	Vzorec 1B [phr]	Vzorec 1C [phr]	Vzorec 1B-2 [phr]	Vzorec 1C-2 [phr]
NR	70	70	70	70	70
BR	30	30	30	30	30
NR/BR mletina	13	27	43	27	43
Pirolizne saje	110	110	110	110	110
Silika	X	x	x	x	x
Mehčala	5	5	5	5	5
Ohranjevala	17	17	17	17	17
Procesni dodatki	3	3	3	3	3
Aktivatorji	4	4	4	4	4
Vulkanizacijski sistem	4,7	4,7	4,7	4,9	5,2
Skupaj	256,7	270,7	286,7	270,9	287,2

Tabela 8 prikazuje recepture za vzorce z regeneratom 2. Vzorcju 2C-2 smo zmanjšali vsebnost piroliznih saj za polovico, in jih nadomestili s siliko, z namenom, da bi izboljšali natezne lastnosti.

Tabela 8: Recepture za vzorce z regeneratom 2

Sestavina	Vzorec 2A [phr]	Vzorec 2B [phr]	Vzorec 2C [phr]	Vzorec 2C-2 [phr]
NR	70	70	70	70
BR	30	30	30	30
NR/BR mletina	13	27	43	43
Pirolizne saje	110	110	110	55
Silika	X	x	x	55
Mehčala	5	5	5	5
Ohranjevala	17	17	17	17
Procesni dodatki	3	3	3	3
Aktivatorji	4	4	4	4
Vulkanizacijski sistem	4,7	4,7	4,7	4,7
Skupaj	256,7	270,7	286,7	286,7

Tabela 9 prikazuje recepture za vzorce z regeneratom 3. Isto kot pri vzorcih 1B-2 in 1C-2 smo tudi vzorcema 3B-2 in 3C-2 zvišali vsebnost žvepla za izboljšanje trdote.

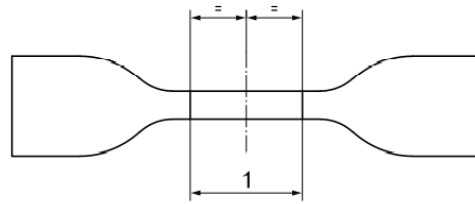
Tabela 9: Recepture za vzorce z regeneratom 3

Sestavina	Vzorec 3A [phr]	Vzorec 3B [phr]	Vzorec 3C [phr]	Vzorec 3B-2 [phr]	Vzorec 3C-2 [phr]
NR	70	70	70	70	70
BR	30	30	30	30	30
NR/BR mletina	13	27	43	27	43
Pirolizne saje	110	110	110	110	110
Silika	X	x	x	x	x
Mehčala	5	5	5	5	5
Ohranjevala	17	17	17	17	17
Procesni dodatki	3	3	3	3	3
Aktivatorji	4	4	4	4	4
Vulkanizacijski sistem	4,7	4,7	4,7	4,9	5,2
Skupaj	256,7	270,7	286,7	270,9	287,2

3.4 Metode karakterizacije

3.4.1 Natezni preizkus

Natezni preizkus je metoda dela, standardizirana po ISO 37, s katero določimo mehanske lastnosti materiala – natezna trdnost, raztezek pri pretrgu, napetost pri določenem raztezk, raztezek pri napetosti. Standardni testni vzorec, prikazan na sliki 6 in sliki 7, je vpet v spodnjo in zgornjo čeljust, vmesna merilna dolžina (20 mm) pa je določena z ekstenziometrom. Vzorec se razteza s konstantno hitrostjo (200 mm/min). Pri merjenju testnega vzorca – hlačnica, prikazan na sliki 8, meritev izvajamo po standardu ISO 34-1 A, ekstenziometra pa ne potrebujemo.



Slika 6: Oblika testnega vzorca (epruveta) z označeno merilno površino



Slika 7: Vzorci za natezni preizkus po ISO 37



Slika 8: Vzorci za natezni preizkus po ISO 34-1 A

Enačba 1 prikazuje izračun natezne trdnosti, izražen v megapaskalih (MPa):

$$TS = \frac{F_m}{W_t} \quad (1),$$

pri čemer je:

- TS - natezna trdnost (MPa),
- F_m - maksimalna sila (N),
- W_t - širina testnega vzorca (mm).

Enačba 2 prikazuje izračun raztezka pri pretrgu, izražen v odstotkih (%):

$$E_b = \frac{100(L_b - L_0)}{L_0} \quad (2),$$

pri čemer je:

- E_b - raztezek pri pretrgu (%),
- L_b - dolžina pri pretrgu (mm),
- L_0 - začetna dolžina vzorca (mm).

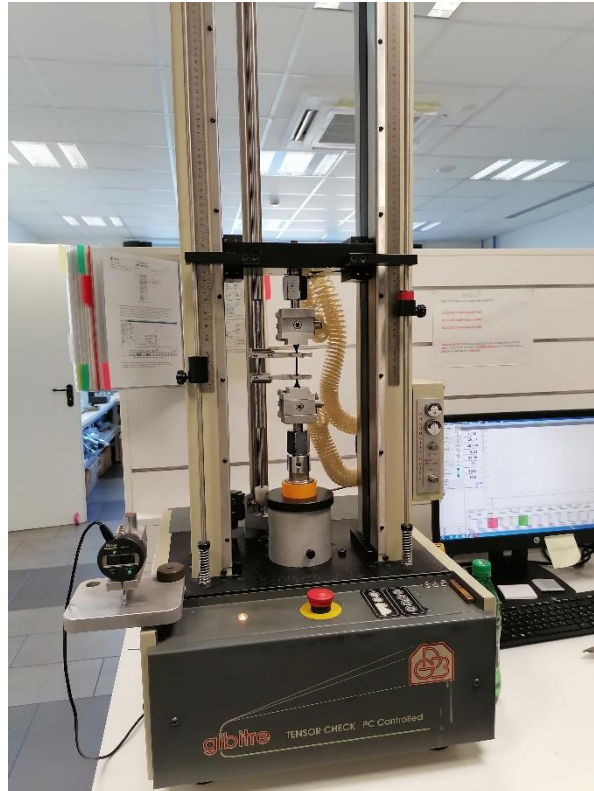
Enačba 3 prikazuje izračun napetosti pri določenem raztezk, izražen v MPa:

$$S_e = \frac{F_e}{W_t} \quad (3),$$

pri čemer je:

- S_e - napetost pri raztezk (MPa),
- F_e - sila pri raztezk (N),
- W_t - širina testnega vzorca (mm).

Test smo izvedli na trgalnem stroju Gibitre Tensor Check, ki ga prikazuje slika 9. Za vsak vzorec so bile izvedene 4 meritve po standardu ISO 37 in 3 meritve po standardu ISO 34-1 A. Med sabo morajo biti primerljivi vsaj trije preizkušanci.



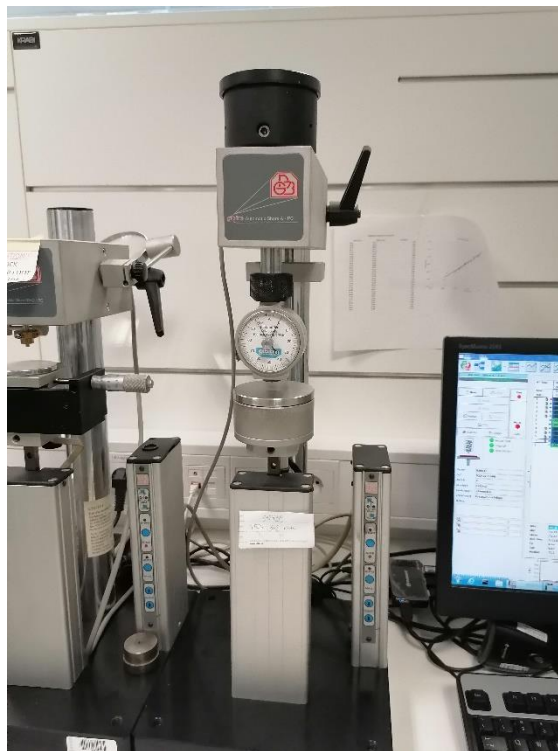
Slika 9: Naprava za izvajanje nateznega preizkusa Gibitre Tensor Check

3.4.2 Trdota

Trdota gume, merjena po metodi Shore ali IRHD, je določena glede na odziv gume pod pritiskom in globine vdolbine, ki nastane. Odziv je kompleksen in odvisen od modula elastičnosti gume, viskoelastičnih lastnosti, debeline preizkušanca, geometrije testne konice, izvajanja in hitrosti naraščanja pritiska ter od intervala, po katerem se zabeleži trdota.

Princip testa, standardiziran po ISO 48-4, deluje tako, da se indentor določenih dimenzij vtisne v preizkušanec pod določeno obremenitvijo in izmeri globino vdolbine. Ta vdolbina se pretvori v vrednost trdote s pomočjo določene relacije. Standardni čas testa za vulkanizirano gumo je 3 s.

Test smo izvajali na napravi Gibitre Automatic Shore A - PC za merjenje trdote po metodi Shore A, prikazani na sliki 10.



Slika 10: Naprava za merjenje trdote po Shore A metodi

3.4.3 Gostota

Splošna definicija gostote je masa enote prostornine gume pri navedeni temperaturi, izražena v gramih na kubični centimeter. Določanje gostote trdne vulkanizirane gume je pomembno pri nadzoru kakovosti gumene zmesi in pri izračunu mase gume, ki je potrebna za proizvodnjo določene količine vulkanizata.

Mase preizkušanca v zraku in v vodi se določijo z analitično tehtnico, opremljeno s ponvico. Masa vzorca, ko je potopljen v vodo, je manjša od mase vzorca v zraku za

maso izpodrinjene vode, pri čemer je prostornina izpodrinjene vode enaka prostornini preizkušanca.

Test smo izvajali po standardu ISO 2781 na tehtnici za merjenje gostote Gibite, prikazani na sliki 11.



Slika 11: Tehnica za merjenje gostote

3.4.4 Reometer

Lastnosti gumene zmesi se spreminjajo med potekom vulkanizacije, vulkanizacijske karakteristike pa lahko določimo z merjenjem lastnosti v odvisnosti od časa in temperature. Najpogosteje se določajo z instrumenti, znanimi kot reometri, v katerih se preizkušane obremeni s ciklično napetostjo ali deformacijo in se izmeri s tem povezana deformacija ali sila. Običajno se preizkus izvaja pri vnaprej določeni konstantni temperaturi, meritev togosti pa se stalno beleži kot funkcija časa. Togost gume se z vulkanizacijo povečuje. Vulkanizacija je končana, ko se zabeležena togost dvigne na vrednost platoja ali na maksimum in nato upade. V slednjem primeru je zmanjšanje togosti posledica reverzije same zmesi. V primerih, ko zabeležena togost še naprej narašča, se šteje, da je vulkanizacija končana po določenem času. Čas, potreben za pridobitev vulkanizacijske krivulje, je funkcija preizkusne temperature in lastnosti gumene zmesi.

Teste smo izvajali po standardu ISO 6502 na napravi Rheocheck Oscillating Disk, prikazani na sliki 12.



Slika 12: Rheocheck Oscillating Disk

3.4.5 Abrazija

Standard ISO 4649 določa dve metodi za določanje odpornosti gume proti obrabi z vrtečo se cilindrično napravo. Metode vključujejo določanje izgube prostornine zaradi abrazivnega delovanja drgnjenja preizkušanca po abrazivnem listu, kjer se o rezultatu poroča kot relativna izguba prostornine ali indeks odpornosti proti obrabi. Metoda A je ne-rotirajoča metoda, metoda B pa rotirajoča metoda.

Enačba 4 prikazuje izračun relativne izgube prostornine, izražene v kubičnih milimetrih:

$$\Delta V_{rel} = \frac{\Delta m_t * \Delta m_{const}}{\rho_t * \Delta m_r} \quad (4),$$

pri čemer je:

- ΔV_{rel} - relativna izguba prostornine (mm^3),
- Δm_t - izguba mase preizkušanca (mg),
- Δm_{const} - referenčni faktor (mg),
- Δm_r - izguba mase referenčnega vzorca (mg),
- ρ_t - gostota (mg/mm^3).

Enačba 5 prikazuje določitev indeksa odpornosti proti obrabi, izraženega v odstotkih:

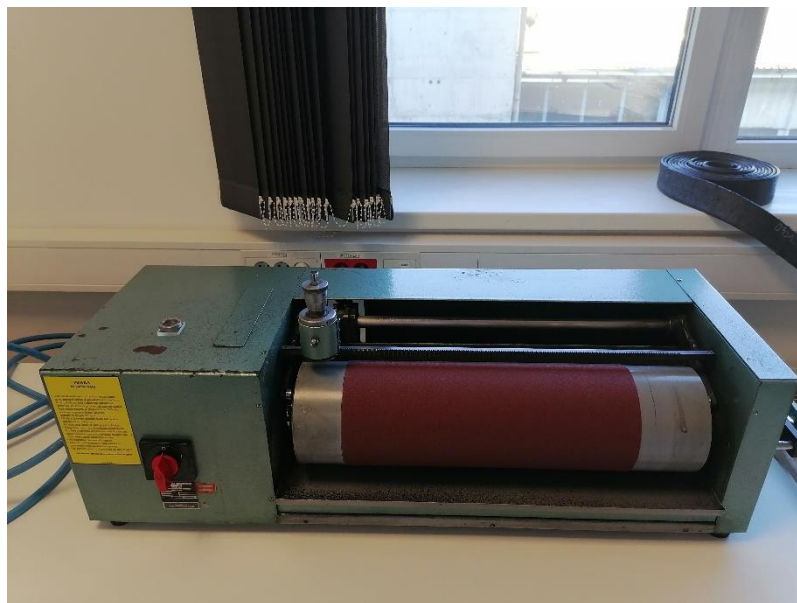
$$I_{AR} = \frac{\Delta m_r \cdot \rho_t}{\Delta m_t \cdot \rho_r} \times 100 \quad (5),$$

pri čemer je:

- Δm_r - izguba mase referenčnega vzorca (mg),
- Δm_t - izguba mase preizkušanca (mg),
- ρ_t - gostota preizkušanca (mg/mm^3),
- ρ_r - gostota referenčnega vzorca (mg/mm^3).

Ker dejavniki, kot so stopnja abrazivnega lista, vrsta lepila, uporabljenega pri izdelavi lista ter kontaminacija in obraba, povzročena s predhodnim testiranjem, povzročijo razlike v absolutnih vrednostih izgube zaradi odrgnjenja, so vsi testi primerjalni. Vključeni so postopki z referenčno spojino, tako da je mogoče rezultate izraziti bodisi kot relativno izgubo prostornine v primerjavi s kalibrirano abrazivno ploščo, bodisi kot indeks odpornosti proti obrabi v primerjavi z referenčno spojino.

Meritve smo izvajali na napravi za brušenje in poliranje Hi-TECH, prikazani na sliki 13 po metodi B.



Slika 13: Naprava za brušenje in poliranje

3.4.6 Trajna tlačna deformacija

Metoda temelji na merjenju sposobnosti gume, s trdoto v razponu od 10 IRHD do 95 IRHD, da obdrži svoje elastične lastnosti pri določenih temperaturah po dolgotrajnem stiskanju, pri stalni napetosti v enem od alternativnih nizov pogojev.

Poznamo metodo, ki se izvaja pri sobni temperaturi in tri metode, ki se izvajajo pri povišani temperaturi. Razlika v metodah pri povišani temperaturi je, kako je vzorec obravnavan na koncu testa. Pri metodi A se vzorec takoj po končanem testu vzame iz merilne kladice, pri metodi B se vzorec pusti v kladici še 2 uri, preden jo razdremo, pri

metodi C pa se vzorec razdre v pečici. Pri vseh metodah se vzorci pomerijo po preteku 30 minut, ko so bili izvzeti iz kladice.

Za izvajanje testa potrebujemo tri preizkušance v velikosti 1,5 cm x 1,5 cm. Vsakemu preizkušancu pomerimo višino na sredini, na obeh straneh vzorca in vzamemo najmanjšo vrednost. Preračunamo povprečje vseh treh in množimo z 0,75, da dobimo velikost distančnika, katerega potrebujemo v izvajanju testa. Po preračunanih podatkih sestavimo kladico z vzorci, kot prikazuje slika 14. Po končanem testu se vzorci glede na metodo vzamejo iz kladice, spet pomerijo na sredini, nato po spodnji enačbi 6 izračunamo tlačno deformacijo materiala, izraženo v odstotkih:

$$\frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} \times 100 \quad (6),$$

pri čemer je:

- h_0 - začetna debelina vzorca (mm),
- h_1 - končna debelina vzorca (mm),
- h_s - višina distančnika (mm).

Test smo izvajali po standardu ISO 815-1.



Slika 14: Priprava vzorcev za merjenje tlačne deformacije

3.4.7 Staranje materiala na vročem zraku

Preizkusi pospešenega staranja in toplotne odpornosti so zasnovani za oceno relativne odpornosti gume na propadanje s časom. V ta namen je guma za določen čas podvržena nadzorovanim razpadajočim vplivom, nato pa se izmerijo ustrezne lastnosti (natezni preizkus, trdota) in primerjajo z ustreznimi lastnostmi nestarane gume.

Pri pospešenem staranju je guma izpostavljena testnemu okolju, katerega namen je ustvariti učinek naravnega staranja v krajšem času. V primeru preizkusov toplotne odpornosti je guma izpostavljena različnim časom pri enaki temperaturi, kot jo bo imela med uporabo.

Spremembo natezne trdnosti, izraženo v odstotkih, smo izračunali po spodnji enačbi 7:

$$\Delta TS = \left(\frac{TS_2}{TS_1} \right) * 100 \quad (7),$$

kjer je:

- ΔTS - sprememba natezne trdnosti (%),
- TS_2 - natezna trdnost po staranju (Mpa),
- TS_1 - natezna trdnost (Mpa),

Test smo izvajali po standardu ISO 188 v temperirni peči, prikazani na sliki 15.



Slika 15: Temperirna peč

3.4.8 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza (TGA) je tehnika, pri kateri se z elektronsko tehtnico meri razlika v masi, povzročena s pirolitičnim razpadom materiala in naknadno oksidacijo, med linearnim dvigom temperature od 30 °C do 900 °C. Z izračunom ene ali dveh izpeljank za razliko v masi kot funkciji časa se lahko rezultati uporabijo za določitev začetne in končne točke izgube mase za določeno snov.

Ta preskusna metoda se uporablja za določevanje nekaterih komponent (mehčala, saje...) elastomerov in plastike. Namen analize je preveriti identiteto materiala, uporabljenega v elastomerni ali plastični komponenti. Metoda se uporablja za določitev odstotka organskih sestavin (polimeri in plastifikatorji), oksidativnih komponent (saje) in anorganskih ostankov v materialu.

Analizo smo izvajali na Mettler Toledo TGA/DSC 1 napravi, prikazani na sliki 16. Izvedli smo jo na vseh vzorcih s 15 % mletino in rezultate primerjali z referenčnim materialom.



Slika 16: Mettler Toledo TGA/DSC 1

3.4.9 Odbojna odpornost

Metoda služi za določanje prožnosti gume, s trdoto po metodi Shore A ali IRHD med 30 in 85, ko je izpostavljena udarcu. Še posebej primerna je za grobo oceno dinamičnega obnašanja gume z uporabo preproste opreme. Ko se guma deformira, absorbira energijo, ki se delno povrne, ko ponovno pridobi prvotno obliko. Energija, ki se ne vrača kot mehanska energija, se razprši kot toplota v gumi.

Odbojna odpornost (R) je razmerje med vrnjeno in uporabljeno energijo, podano v odstotkih. Meri se z mehansko nihajno napravo z eno prostostno stopnjo, sestavljeno iz stojala z nakovalom, držala preizkušanca, nihala z vdolbino in kazalne naprave oz. merilne lestvice, kjer odčitamo rezultat. Stojalo in nakovalo morata imeti skupno maso vsaj 100-krat večjo od udarne mase nihala.

Test smo izvajali po standardu DIN 53512 na mehanski nihajni napravi, prikazani na sliki 17.



Slika 17: Naprava za merjenje odbojne odpornosti

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Natezni preizkus

Tabela 10 prikazuje rezultate nateznega preizkusa za vse vzorce. Zahteva za natezno trdnost po standardu ISO 37 je minimalno 15 MPa, raztezek pri pretrgu minimalno 150 %, in natezna trdnost po ISO 34-1 A minimalno 4 N/mm. Iz tabele je razvidno, da so vzorci št. 1 dosegli te zahteve, razen vzorca 1C-2, pri katerem sta natezni trdnosti po obeh standardih prenizki. Izmed vzorcev št. 2 noben preizkušanelec ni dosegel zahteve, kar pomeni, da uporaba tega regenerata ne bi bila ustrezna za izdelke podjetja. Zanimivost pri vzorcu 2C-2 je znatno povišanje vrednosti hlačnice in raztezka pri pretrgu, na kar, sklepamo, je vplival dodatek silike, kljub temu pa je vzorec neustrezen, saj se je natezna trdnost po ISO 37 zelo zmanjšala. Vzorcji št. 3 so pokazali najboljše rezultate nateznih lastnosti, izstopa samo vzorec 3C, ki ni dosegel zahteve. To smo izboljšali z večjim deležem žvepla v zmesi, kar vidimo pri rezultatih vzorca 3C-2. V prilogah 1-6 so prikazani rezultati referenčnega vzorca, ter vzorca 1B-2 in 3B-2, ki sta dosegla najbolj primerljive rezultate, glede na zahteve.

Tabela 10: Rezultati nateznega preizkusa za vse vzorce

Št. vzorca	Natezna trdnost (Mpa)	Raztezek pri pretrgu (%)	Napetost pri 100 % (Mpa)	Natezna trdnost – hlačnice (N/mm)
Referenca	15,5 ± 0,37	361 ± 15,0	3,9 ± 0,04	9,9 ± 1,28
Vzorec 1A	14,6 ± 0,31	310 ± 5,6	4,0 ± 0,10	9,8 ± 1,31
Vzorec 1B	14,5 ± 1,08	278 ± 21,0	4,6 ± 0,11	8,2 ± 1,35
Vzorec 1C	15,4 ± 0,03	305 ± 5,6	4,4 ± 0,12	7,7 ± 3,11
Vzorec 1B-2	15,5 ± 0,57	322 ± 14,0	4,2 ± 0,06	8,4 ± 1,91
Vzorec 1C-2	14,1 ± 0,12	288 ± 4,7	4,1 ± 0,05	1,9 ± 1,83
Vzorec 2A	12,3 ± 0,59	279 ± 18,0	3,8 ± 0,17	6,1 ± 3,18
Vzorec 2B	11,4 ± 0,44	264 ± 11,1	3,8 ± 0,12	11,3 ± 3,55
Vzorec 2C	10,8 ± 0,41	283 ± 13,3	3,3 ± 0,13	7,4 ± 2,27
Vzorec 2C-2	9,6 ± 0,26	404 ± 9,2	2,0 ± 0,06	23,1 ± 1,61
Vzorec 3A	15,7 ± 0,13	327 ± 2,6	4,6 ± 0,08	9,5 ± 1,50
Vzorec 3B	14,8 ± 0,29	298 ± 7,3	4,5 ± 0,04	3,1 ± 1,47
Vzorec 3C	14,3 ± 0,48	324 ± 11,9	3,6 ± 0,10	11,1 ± 2,22
Vzorec 3B-2	15,8 ± 0,34	320 ± 7,3	4,3 ± 0,06	9,0 ± 4,79
Vzorec 3C-2	15,2 ± 0,14	343 ± 7,7	3,6 ± 0,10	11,4 ± 6,21

4.2 Trdota

Tabela 11 prikazuje rezultate trdote za vse vzorce. Zahteva, ki jo material mora doseči, je 70 +/- 3 ShA. Iz tabele je razvidno, da je trdota pri vseh vzorcih, razen vzorcu 2C-2, znotraj toleranc. Pri vzorcih 1 se je ob dodatku 5 % regenerata trdota v primerjavi z referenčnim vzorcem zvišala, nato pa je pri 10 % in 15 % začela rahlo padati. Pri vzorcih 1B-2 in 1C-2 se je trdota v primerjavi z vzorcema 1B in 1C v prvem primeru malenkost poslabšala, v drugem primeru pa izboljšala za 3 ShA. Razlog za to je višji

dodatek žvepla, ki se največkrat uporablja za izboljšanje trdote v elastomernih zmesih. Pri vzorcih 2 se je trdota poslabšala pri vseh deležih regenerata, v primeru vzorca 2C-2, kjer je bil delež regenerata 15 %, pa se je še dodatno poslabšala ob zamenjavi 50 % piroliznih saj s siliko. Pri vzorcih 3 se je trdota s 5 % in 10 % regenerata izboljšala, pri 15 % regenerata pa poslabšala za približno 2 ShA. V primeru 3B-2 in 3C-2, kjer smo zvišali vsebnost žvepla, se je v prvem primeru trdota poslabšala za približno 2 ShA, v drugem primeru pa ostala relativno enaka. Razlog za poslabšanje trdote, kljub višjemu dodatku žvepla, je lahko v tem, da se v zamreženi strukturi zmesi porabi že prvotna količina žvepla, tako da se kljub dodajanju večje količine žvepla ne bo v celoti porabilo v sami zmesi in s tem posledično nima vpliva na izboljšanje trdote.

Tabela 11: Rezultati trdote po metodi Shore A za vse vzorce

Št. vzorca	Trdota (ShA)
Referenca	71,0
Vzorec 1A	71,2
Vzorec 1B	71,0
Vzorec 1C	69,3
Vzorec 1B-2	70,2
Vzorec 1C-2	72,3
Vzorec 2A	69,3
Vzorec 2B	70,4
Vzorec 2C	68,3
Vzorec 2C-2	64,6
Vzorec 3A	72,2
Vzorec 3B	73,0
Vzorec 3C	68,2
Vzorec 3B-2	71,3
Vzorec 3C-2	68,1

4.3 Gostota

Tabela 12 prikazuje rezultate gostote za vse vzorce. Zahteva, ki jo mora doseči, je +/- 0,02 razlike med dvema testnima paralelkama, rezultat je povprečje le-teh. Iz tabele je razvidno, da se gostota materiala ni veliko spremenila ob dodajanju različnih deležev mletine. Pri vzorcu 2C-2 je gostota najvišja, na kar je najverjetneje vplival dodatek silike.

Tabela 12: Rezultati gostote za vse vzorce

Št. vzorca	Gostota (g/cm ³)
Referenca	1,20
Vzorec 1A	1,20
Vzorec 1B	1,20
Vzorec 1C	1,19
Vzorec 1B-2	1,19
Vzorec 1C-2	1,19
Vzorec 2A	1,19
Vzorec 2B	1,20
Vzorec 2C	1,20
Vzorec 2C-2	1,21
Vzorec 3A	1,20
Vzorec 3B	1,20
Vzorec 3C	1,19
Vzorec 3B-2	1,20
Vzorec 3C-2	1,19

4.4 Reometer

Tabela 13 prikazuje rezultate reoloških lastnosti, po metodi 180 °C/3 min. Iz tabele je razvidno, da so vsi vzorci dosegli višji minimalni navor (ML) kot referenčni vzorec. Prav tako so se rezultati maksimalnega navora (MH) zvišali, razen pri vzorcih št. 2 in vzorcu 3C. Dodatek silike pri vzorcu 2C-2 nam je zvišal vrednosti ML in optimalnega vulkanizacijskega časa (t₉₀), hkrati pa znižal vrednost MH na 48,6, kar pomeni, da zmes ni ustrezna za nadaljnjo uporabo. Vrednosti indukcijskega časa (t₁₀) in t₉₀ so pri vseh ostalih vzorcih zelo primerljive z referenčnim vzorcem.

Tabela 13: Rezultati reoloških lastnosti

Št. vzorca	ML (dN/m)	MH (dN/m)	t ₁₀ (min)	t ₉₀ (min)
Referenca	10,4	78,9	1,1	1,6
Vzorec 1A	13,3	82,7	1,1	1,6
Vzorec 1B	13,9	81,5	1,1	1,5
Vzorec 1C	18,3	81,6	1,0	1,5
Vzorec 1B-2	13,0	82,0	1,1	1,6
Vzorec 1C-2	16,1	86,0	1,0	1,5
Vzorec 2A	11,6	75,8	1,1	1,6
Vzorec 2B	13,6	76,2	1,1	1,6
Vzorec 2C	13,7	70,5	1,1	1,6
Vzorec 2C-2	16,4	48,6	1,0	1,7
Vzorec 3A	14,5	84,5	1,1	1,5
Vzorec 3B	17,1	86,2	1,1	1,5
Vzorec 3C	15,1	77,6	1,1	1,5
Vzorec 3B-2	13,7	85,3	1,1	1,5
Vzorec 3C-2	13,9	82,7	1,1	1,5

4.5 Abrazija

Za test abrazije smo primerjali med seboj dvojne vzorce z istim regeneratom, ampak različnimi koncentracijami tega. Tabela 14 prikazuje rezultate začetnih mas (m_1), končnih mas (m_2) in relativne izgube prostornine (V_{rel}). Za vsak vzorec smo izrezali tri preizkušance in nato v tabeli podali povprečje mas. Referenčnemu vzorcu se je najbolj približal vzorec 1A s 5 % regenerata, največjo razliko pa ima vzorec 1B z 10 % regenerata. Iz rezultatov za vzorce št. 1 lahko sklepamo, da dodatek 10 % regenerata povzroči manjšo izgubo mase in posledično manjšo relativno izgubo volumna kot 15 % dodatek regenerata, ter v zadnjih dveh primerih še povišana vrednost žvepla, kjer se je izguba povečala za skoraj 4 mm³. Za vzorce št. 3 se je prav tako pri 10 % dodatku regenerata izguba zmanjšala pri obeh vzorcih, medtem ko se je pri preostalih vzorcih povišala. V primeru 5 % dodatka se je povišala za skoraj 8 mm³, pri 15 % in povišani vrednosti žvepla pa kar za 13 mm³.

Tabela 14: Rezultati abrazije za vzorce

Št. vzorca	m_1 (mg)	m_2 (mg)	V_{rel} (mm ³)
Referenca	1395	1139	184,6
Vzorec 1A	1376	1122	184,4
Vzorec 1B	1353	1109	177,3
Vzorec 1C	1360	1103	187,5
Vzorec 1B-2	1362	1104	187,9
Vzorec 1C-2	1400	1143	187,7
Vzorec 3A	1363	1099	192,0
Vzorec 3B	1378	1129	180,5
Vzorec 3C	1342	1085	186,3
Vzorec 3B-2	1372	1129	176,2
Vzorec 3C-2	1362	1092	197,4

4.6 Trajna tlačna deformacija

Na podlagi ustreznih mehanskih lastnosti (natezna trdnost) smo določili, na katerih vzorcih se bo pomeril test trajne tlačne deformacije. Zahteva za material je, da tlačna deformacija ne presega 50 %. Tabela 15 prikazuje rezultate primerjave reference in šest vzorcev z različnimi koncentracijami regenerata. Oba vzorca s 5 % regenerata imata primerljive rezultate z referenco ter prav tako vzorec 3B-2, ki vsebuje 10 % regenerata in povišano vrednost žvepla. Vzorcema 1B-2 in 3C-2 se je tlačna deformacija povečala za 3-5 %, pri vzorcu 1C-2 pa za kar 9 % in s tem presegla zahtevo materiala za 4 %. Razvidno je, da višja vsebnost regenerata in v nekaterih primerih tudi dodatek žvepla povzročita višjo tlačno deformacijo.

Tabela 15: Rezultati tlačne deformacije

Št. vzorca	Tlačna deformacija (%)
Referenca	43,0
Vzorec 1A	44,0
Vzorec 1B-2	48,1
Vzorec 1C-2	54,3
Vzorec 3A	42,6
Vzorec 3B-2	43,7
Vzorec 3C-2	46,1

4.7 Staranje materiala na vročem zraku

Na podlagi ustreznih mehanskih lastnosti (natezne lastnosti) smo izvedli test staranja materiala na vročem zraku po metodi 96 ur na 100 °C. Zahteve so, da je trdota lahko +/- 8 ShA glede na osnovno trdoto, natezna trdnost min. 10 MPa ter raztezek pri pretrgu min. 100 %. Tabela 16 prikazuje rezultate trdote, spremembo trdote, natezno trdnost, spremembo natezne trdnosti in raztezek pri pretrgu. Trdota reference se je povečala za 6,3 ShA, temu sta se najbolj približala vzorca 1C-2 in 3C-2. Razlika med staranim in ne-staranim vzorcem 3C-2 je 9 ShA, kar pomeni da je presegel zahtevo. Ostali vzorci so vsi v mejah zahteve, razen vzorca 1A. V primeru natezne trdnosti so rezultati ravno obratni. Vzorec 1C-2 je imel najslabšo natezno trdnost in raztezek pri pretrgu, vzorec 3C-2 pa najboljšo, čeprav še vedno ne v mejah zahteve. Razvidno je, da noben vzorec ni dosegel zahteve 10 MPa, so se pa trije vzorci zelo približali (1B-2, 3B-2, 3C-2).

Tabela 16: Rezultati staranja na vročem zraku

Št. vzorca	Trdota (ShA)	Δ Trdota (ShA)	Natezna trdnost (Mpa)	Δ Natezna trdnost (%)	Raztezek pri pretrgu (%)
Referenca	77,3	+6,3	10,9	-29,3	156,9
Vzorec 1A	79,4	+8,3	9,3	-36,1	130,8
Vzorec 1B-2	77,8	+7,6	9,5	-38,4	133,6
Vzorec 1C-2	77,2	+4,9	8,6	-39,0	120,5
Vzorec 3A	78,5	+6,3	9,1	-42,1	121,9
Vzorec 3B-2	76,6	+5,3	9,6	-39,7	121,2
Vzorec 3C-2	77,1	+9,0	9,7	-35,9	133,8

4.8 Termogravimetrična analiza (TGA)

Naravni kavčuk razpade pri temperaturi med 350 °C in 400 °C. Tabela 17 prikazuje rezultate TGA za referenčni vzorec in vzorce s 15 % dodatkom regenerata. Razvidno je, da imajo vsi vzorci pri prvem razpadu primerljive rezultate, kar pomeni, da dodatek regenerata in v nekaterih primerih višji delež žvepla nista vplivala na temperaturno razgradnjo. Delež razpada pri referenčnem vzorcu je 53,7 %, kar je najbolj primerljivo z vzorcem 2-C, kjer je bil delež razpada 53,8 %. Največje odstopanje je imel vzorec 3C-2, s 55,1 %.

Majhno razliko pa lahko opazimo pri drugem razpadu. Temperatura razpada se je pri vzorcih z regeneratom povečala v primerjavi z referenčnim vzorcem, razen pri vzorcu 3C-2, kjer sta temperaturi zelo primerljivi, razlikujeta pa se deleža razpada. Pri referenčnem vzorcu je razpadlo 44,3 % anorganskega dela, pri vzorcu 3C-2 pa 40,8 %. Kljub majhnim razlikam lahko sklepamo, da dodatek regenerata v osnovno recepturo ne vpliva veliko na spremembo toplotne stabilnosti materiala. V prilogah 7-12 so grafično prikazani rezultati termogravimetrične analize vzorcev.

Tabela 17: Rezultati termogravimetrične analize

Vzorec	Razpad 1		Razpad 2		Ostanek (%)
	Td ₁ (°C)	Delež (%)	Td ₂ (°C)	Delež (%)	
Referenca	389,3	53,7	684,5	44,3	2,0
Vzorec 1C	389,6	54,8	692,8	41,8	3,4
Vzorec 1C-2	389,8	54,4	690,4	41,5	4,1
Vzorec 2C	389,8	53,8	691,2	41,9	4,3
Vzorec 3C	389,5	54,3	686,9	41,1	4,6
Vzorec 3C-2	390,5	55,1	684,4	40,8	4,1

4.9 Odbojna odpornost

Tabela 18 prikazuje rezultate odbojne odpornosti vseh vzorcev. Vsem vzorcem 1, razen 1C-2, se je v primerjavi z referenco odbojna odpornost zvišala za 3 %. Vzorcem 2 se je ob večanju količine regenerata odpornost manjšala, pri vzorcih 3 pa ni prišlo do velike spremembe, vsi vzorci nihajo med 1-2 % odstopanja od reference. Iz tabele je razvidno, da so vzorci, ki so vsebovali regenerat št. 2, imeli najslabšo odbojno odpornost, vzorci z regeneratom št. 1 pa najboljšo. Vpliv na odbojno odpornost imata predvsem tip materiala ali polnil in formulacija zmesi, ki pa je v našem primeru ista, razlikuje se le vsebnost in vrsta regenerata. Sklepamo lahko, da je rezultat odbojne odpornosti odvisen od tipa in vsebnosti regenerata, hkrati v kombinaciji s piroliznimi sajami, ki služijo kot polnilo. Velikost delcev in površinska aktivnost saj imata velik vpliv na odbojno odpornost – višja površinska aktivnost povzroči tesnejšo vez med površinami delcev saj in elastomerom, s tem pa posledično manj drsenja, kar izboljša odboj materiala.

Tabela 18: Rezultati odbojne odpornosti

Št. vzorca	Odbojna odpornost (%)
Referenca	33
Vzorec 1A	36
Vzorec 1B	36
Vzorec 1C	36
Vzorec 1B-2	36
Vzorec 1C-2	32
Vzorec 2A	32
Vzorec 2B	28
Vzorec 2C	27
Vzorec 2C-2	26
Vzorec 3A	31
Vzorec 3B	32
Vzorec 3C	34
Vzorec 3B-2	32
Vzorec 3C-2	34

5 SKLEP

Cilj diplomske naloge je bila rekonstrukcija in ponovna uporaba odpadnega elastomera in njegovih delov iz različnih virov v proizvodnji. Z mešanjem reciklata v čisto zmes smo želeli doseči nadomestek osnovne surovine z obnovljeno surovino, pridobljeno iz proizvodnega izmeta podjetja. S tem bi zaobšli problem pomanjkanja materiala na trgu in zmanjšali stroške podjetja.

V diplomski nalogi smo uporabili zmes NR/BR in tri različne reciklate z različnimi deleži le-teh. Na podlagi osnovnih testov (natezni test, test trdote in gostote) smo ugotovili, da vzorci z reciklatom 2 niso dosegli že osnovnih minimalnih zahtev, se pravi zmes s tem reciklatom ni ustrezna za ponovno uporabo v proizvodnji. Ostala reciklata sta v kombinaciji z osnovnim materialom dosegla vsaj minimalne zahteve osnovnih testov, kar pomeni, da bi ustrezala za ponovno vrnitev v proizvodnjo z dodatnim izboljšanjem recepture. Na podlagi pridobljenih rezultatov smo izbrali določene vzorce in opravili nadaljnje preiskave.

Ugotovili smo, da na mehanske lastnosti predvsem vplivajo vrsta reciklata, pirolizne saje in vrsta osnovnega materiala, v našem primeru mešanica NR/BR. Kombinacija vseh materialov lahko znatno vpliva na poslabšanje lastnosti, zato je ključen dejavnik najti ustrezno razmerje med njimi. Po naših ugotovitvah se najboljše odziva zmes NR/BR z dodatkom 110 phr saj, 10 % deležem mletine ter višjim dodatkom žvepla. Glede na natezni preizkus so se vzorci 1B-2, 3A in 3B-2 najbolj približali referenčnemu vzorcu. Dva od teh vzorcev vsebujeta 10 % delež različnih reciklatov in višji dodatek žvepla. Tudi glede na nadaljnje opravljene preiskave sta pripravljene zmesi obetavni za vrnitev v samo proizvodnjo.

Našo hipotezo smo v diplomski nalogi delno potrdili, saj smo dosegli rekonstrukcijo elastomera z uporabo reciklata gumenih zmesi in piroliznih saj. Ena izmed možnosti izboljšave mehanskih lastnosti bi bila tudi zamenjava osnovnega materiala samo z naravnim kavčukom, ne pa uporabo NR/BR, saj se lastnosti pri deljenih polimerih hitreje spreminjajo in poslabšajo, kar je predvsem vidno pri nateznih preizkusih. Za realizacijo same uporabe tega materiala v proizvodnji bi potrebovali še nadaljnje raziskave in dodatna izboljšanja mehanskih lastnosti, prav tako pa cenovni preračun vpeljave reciklata.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] Michael Keller, Growing carbon footprint of plastics ETH Zurich, (n.d.). <https://ethz.ch/en/news-and-events/eth-news/news/2021/12/growing-carbon-footprint-for-plastics.html> (accessed June 5, 2022).
- [2] Market Research Future, Global Automotive Elastomers Market Trends Uncovering Hidden Growth Approaches - Digital Journal, (n.d.). <https://www.digitaljournal.com/pr/global-automotive-elastomers-market-trends-uncovering-hidden-growth-approaches-2> (accessed June 5, 2022).
- [3] L. Simon-Stöger, C. Varga, E. Greczula, B. Nagy, A journey into recycling of waste elastomers via a novel type of compatibilizing additives, *Express Polym. Lett.* 13 (2019) 443–455. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.37>.
- [4] A. Fazli, D. Rodrigue, Waste rubber recycling: A review on the evolution and properties of thermoplastic elastomers, *Materials (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13030782>.
- [5] Y. Dong, Y. Zhao, H. Wang, P. Liu, Y. He, G. Lin, Integration of life cycle assessment and life cycle costing for the eco-design of rubber products, *Sci. Rep.* 12 (2022) 1–19. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-04633-6>.
- [6] Elastomer Market Size To Surpass Around USD 287 Billion By 2030, 1. (2022) 150. <https://www.precedenceresearch.com/ethylene-market> (accessed November 15, 2022).
- [7] Automotive Elastomers Market Size & Trends Report, 2030, 1. (2020) 100. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/automotive-elastomers-market-report> (accessed December 5, 2022).
- [8] Nagdi Khairi, *Rubber as an Engineering Material: Guideline for Users*, Hanser publ., Munich, 1993.
- [9] Siliko d.o.o., SILIKO, (n.d.). <https://www.siliko.si/podjetje/o-nas/> (accessed June 5, 2022).
- [10] ICCA, *Life Cycle Assessment of circular systems Guide & case studies*, (2021). www.icca-chem.org.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Konfiguracija polimerov [8]	5
Slika 2: Shematska predstava devulkanizacije in predelave [4]	8
Slika 3: Prikaz celotnega življenjskega cikla izdelka [10].....	11
Slika 4: Primer tehtalne karte podjetja	13
Slika 5: Parametri mešanja na laboratorijskem mešalniku	14
Slika 6: Oblika testnega vzorca (epruveta) z označeno merilno površino	18
Slika 7: Vzorci za natezni preizkus po ISO 37	18
Slika 8: Vzorci za natezni preizkus po ISO 34-1 A	18
Slika 9: Naprava za izvajanje nateznega preizkusa Gibitre Tensor Check.....	19
Slika 10: Naprava za merjenje trdote po Shore A metodi.....	20
Slika 11: Tehnica za merjenje gostote.....	21
Slika 12: Rheoček Oscillating Disk	22
Slika 13: Naprava za brušenje in poliranje	23
Slika 14: Priprava vzorcev za merjenje tlačne deformacije	24
Slika 15: Temperirna peč	25
Slika 16: Mettler Toledo TGA/DSC 1	26
Slika 17: Naprava za merjenje odbojne odpornosti	27

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Splošna formula gume [8]	6
Tabela 2: Sestave gum [4]	7
Tabela 3: Energija, potrebna za pretrg vezi v vulkaniziranih gumah [4]	8
Tabela 4: Splošne metode zmanjševanja velikosti odpadnih pnevmatik [4]	9
Tabela 5: Receptura reference	12
Tabela 6: Pogoji vulkanizacije	16
Tabela 7: Recepture za vzorce z regeneratom 1	16
Tabela 8: Recepture za vzorce z regeneratom 2	17
Tabela 9: Recepture za vzorce z regeneratom 3	17
Tabela 10: Rezultati nateznega preizkusa za vse vzorce	28
Tabela 11: Rezultati trdote po metodi Shore A za vse vzorce	29
Tabela 12: Rezultati gostote za vse vzorce	30
Tabela 13: Rezultati reoloških lastnosti	30
Tabela 14: Rezultati abrazije za vzorce	31
Tabela 15: Rezultati tlačne deformacije	32
Tabela 16: Rezultati staranja na vročem zraku	32
Tabela 17: Rezultati termogravimetrične analize	33
Tabela 18: Rezultati odbojne odpornosti	34

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

ρ - gostota

m - masa

% - odstotek

kg - kilogram

phr - teža na podlagi 100 delov surovega kavčuka

kJ/mol - kilojoule na mol

mm - milimeter

$^{\circ}C$ - stopinj Celzija

g - gram

min - minuta

MPa - megapaskal

N - newton

mg - miligram

mm^3 - kubični milimeter

cm^3 - kubični centimeter

ShA - shore

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

ISO - International Standard Organisation

FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov

NR - naravni kavčuk

BR - butilni kavčuk

TGA - termogravimetrična analiza

USD - ameriški dolar

CAGR - letna stopnja rasti

LCA - ocena življenjskega cikla

LCC - strošek življenjskega cikla

IRHD - metoda merjenja trdote

DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija

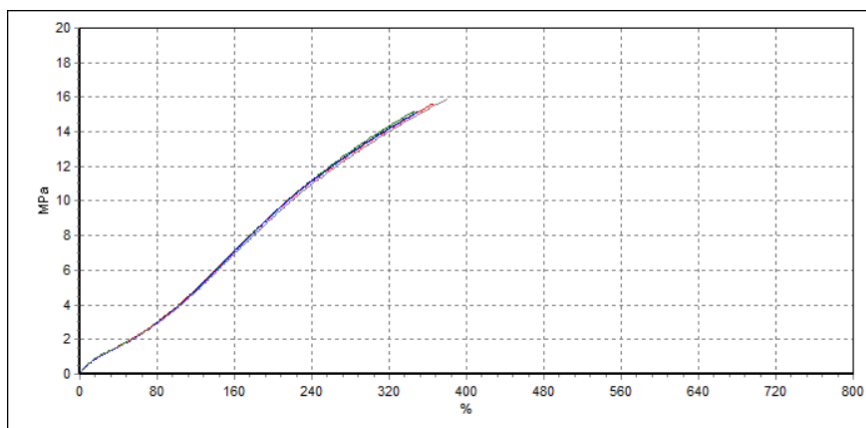
DIN - Deutsches Institut für Normung (Nemški inštitut za standarde)

ML - minimalni navor

MH - maksimalni navor

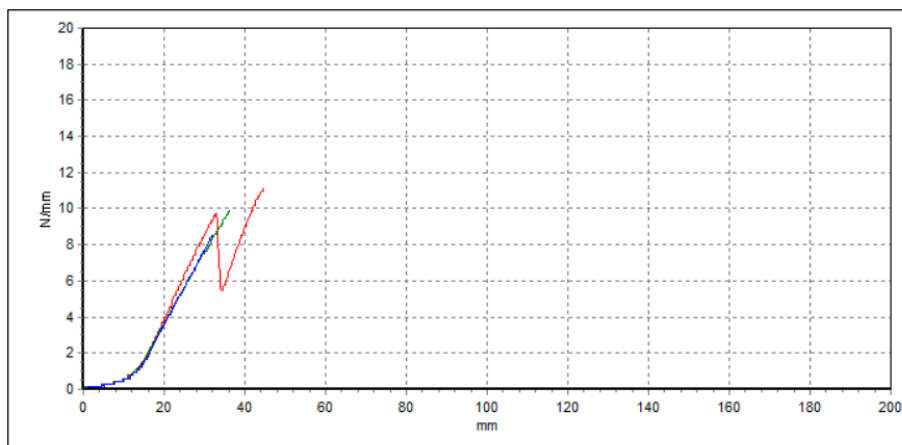
PRILOGE

Priloga 1: Graf nateznega preizkusa za referenčni vzorec po ISO 37



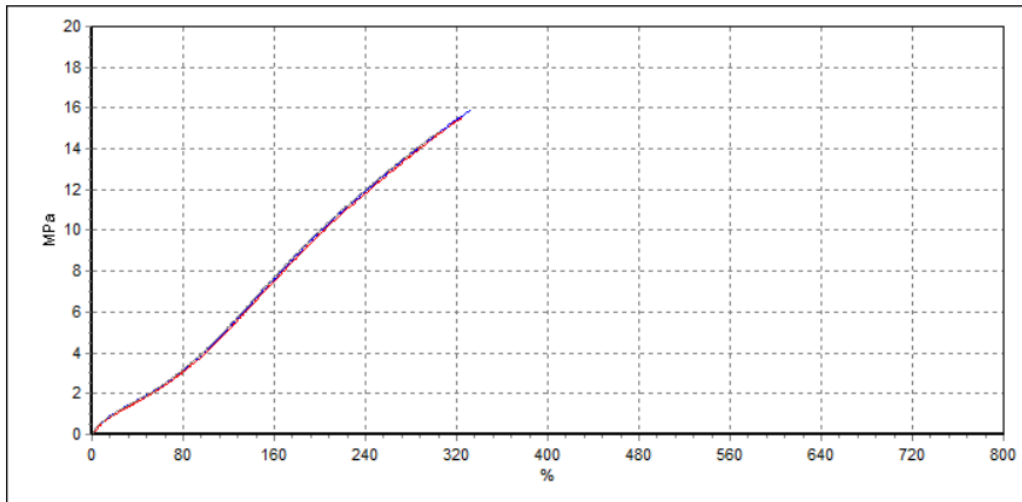
Sample	Wt mm ²	TS N/mm ²	Eb %	Se 50 N/mm ²	Se 100 N/mm ²	Se 300 N/mm ²	Se 400/ N/mm ²
Max.Tol							
Min. Tol							
1	9.08	15.63	366.53	1.93	3.93	13.48	0.00
2	8.40	15.23	347.27	1.93	3.87	13.68	0.00
3	9.08	15.13	349.21	1.86	3.86	13.56	0.00
4	9.08	15.92	380.32	1.93	3.83	13.34	0.00
Max	9.08	15.92	380.32	1.93	3.93	13.68	
Min	8.40	15.13	347.27	1.86	3.83	13.34	
Ave	8.91	15.48	360.83	1.91	3.87	13.52	
St.dev	0.3400	0.3656	15.6125	0.0350	0.0419	0.1427	

Priloga 2: Graf nateznega preizkusa za referenčni vzorec po ISO 34-1



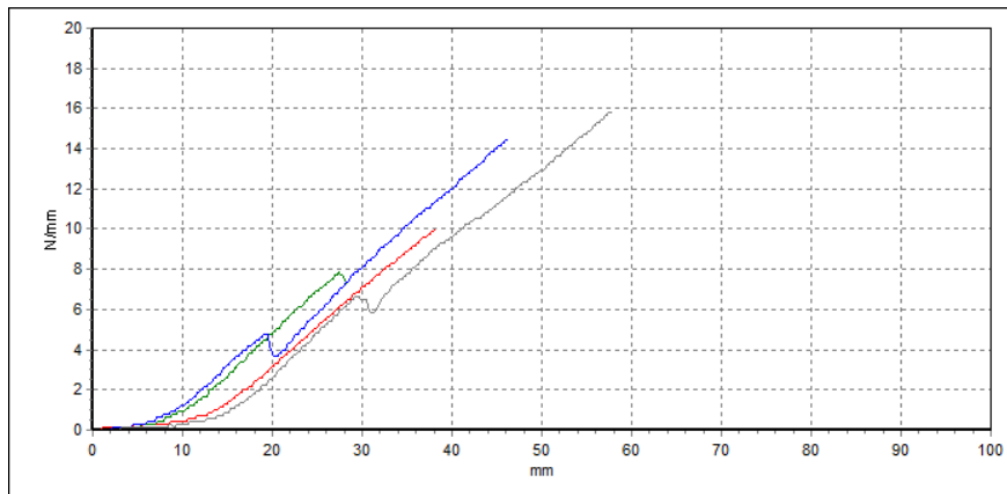
Sample	T mm	Ts /0 N/mm	Ts_mid /0 N/mm	Ts_range A N/mm	Ts_med_A N/mm
Max.Tol					
Min. Tol					
1	2.13	11.13	5.56	1.37	0.00
2	2.12	9.95	4.98	0.00	0.00
3	2.12	8.58	4.29	8.27	0.00
Max	2.13	11.13	5.56	8.27	
Min	2.12	8.58	4.29	1.37	
Ave	2.12	9.89	4.94	4.82	
St.dev	0.0058	1.2762	0.6358	4.8790	

Priloga 3: Graf nateznega preizkusa za vzorec 1B-2 po ISO 37



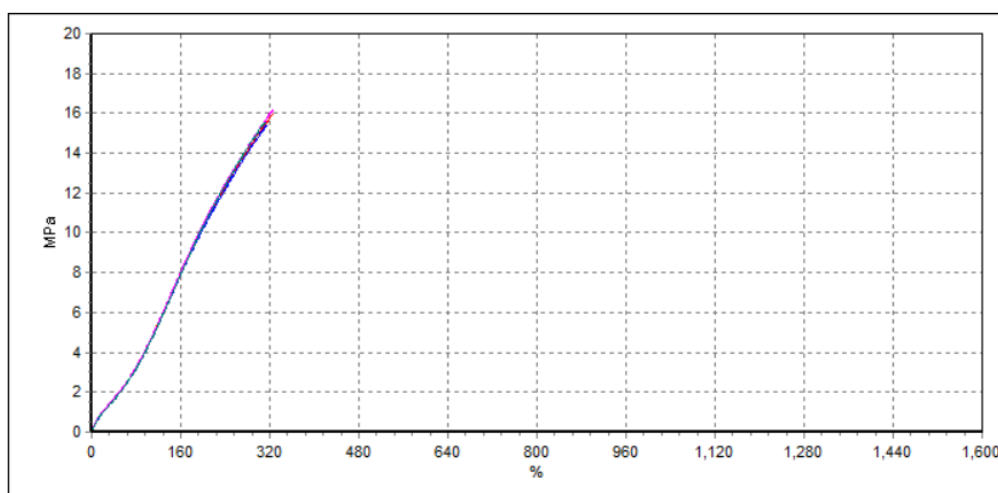
Sample	Wt mm ²	TS N/mm ²	Eb %	Se 50 N/mm ²	Se 100 N/mm ²	Se 300 N/mm ²	Se 400/ N/mm ²
Max.Tol							
Min. Tol							
1	9.08	15.67	327.93	1.93	4.08	14.56	0.00
2	9.08	15.92	332.88	2.00	4.18	14.67	0.00
3	9.08	14.84	305.33	2.00	4.18	14.67	0.00
Max	9.08	15.92	332.88	2.00	4.18	14.67	
Min	9.08	14.84	305.33	1.93	4.08	14.56	
Ave	9.08	15.48	322.05	1.98	4.15	14.63	
St.dev	0.0000	0.5654	14.6871	0.0404	0.0577	0.0635	

Priloga 4: Graf nateznega preizkusa za vzorec 1B-2 po ISO 34-1 A



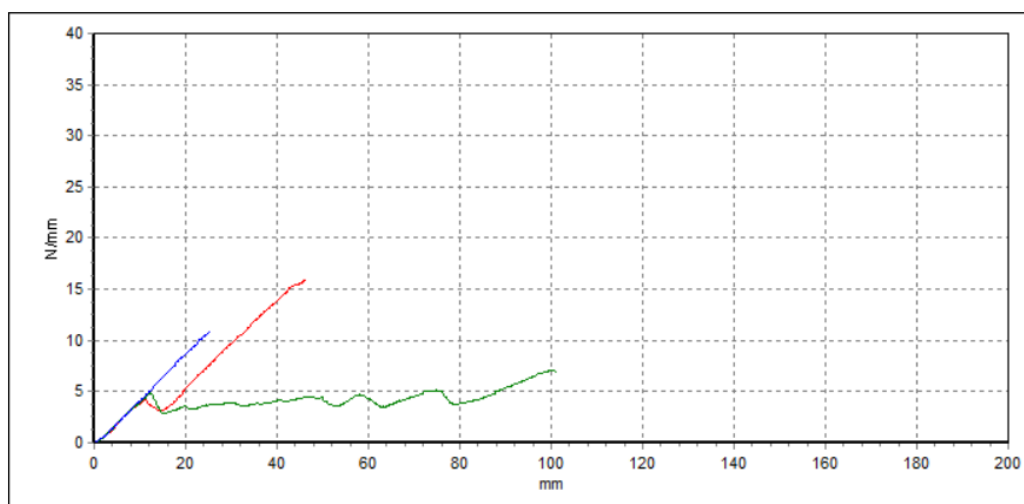
Sample	T mm	Ts /0 N/mm	Ts_mid /0 N/mm	Ts_range A N/mm	Ts_med_A N/mm
Max.Tol					
Min. Tol					
1	2.26	10.06	5.03	9.77	0.00
2	2.11	7.85	3.85	7.85	7.69
3	2.11	14.46	7.23	9.69	0.00
4	2.16	15.93	7.97	6.31	6.46
Max	2.26	15.93	7.97	9.77	7.69
Min	2.11	7.85	3.85	6.31	6.46
Ave	2.16	12.07	6.02	8.41	7.07
St.dev	0.0707	3.7621	1.9110	1.6544	0.8697

Priloga 5: Graf nateznega preizkusa za vzorec 3B-2 po ISO 37



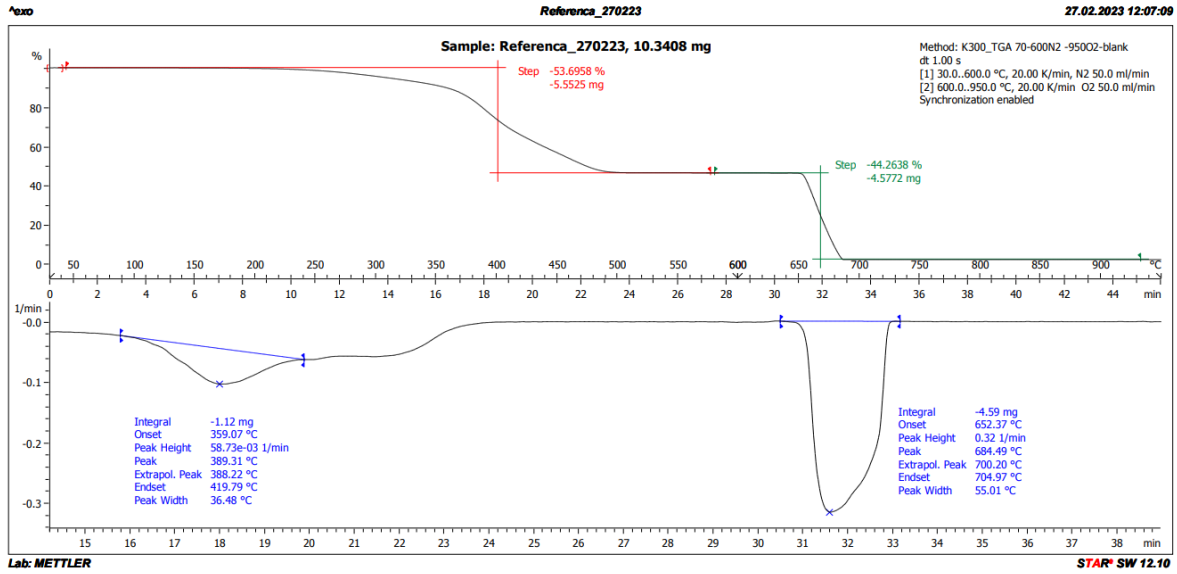
Sample	Wt mm ²	TS N/mm ²	Eb %	Se 50 N/mm ²	Se 100 N/mm ²	Se 300 N/mm ²	Se 400/ N/mm ²
Max.Tol							
Min. Tol							
1	8.44	16.05	326.28	2.04	4.31	15.05	0.00
2	8.40	15.47	315.17	2.01	4.29	14.88	0.00
3	8.52	16.20	326.46	2.06	4.34	15.13	0.00
6	8.48	15.63	312.48	1.99	4.21	15.20	0.00
Max	8.52	16.20	326.46	2.06	4.34	15.20	
Min	8.40	15.47	312.48	1.99	4.21	14.88	
Ave	8.46	15.84	320.10	2.03	4.29	15.07	
St.dev	0.0516	0.3438	7.3260	0.0311	0.0556	0.1377	

Priloga 6: Graf nateznega preizkusa za vzorec 3B-2 po ISO 34-1 A

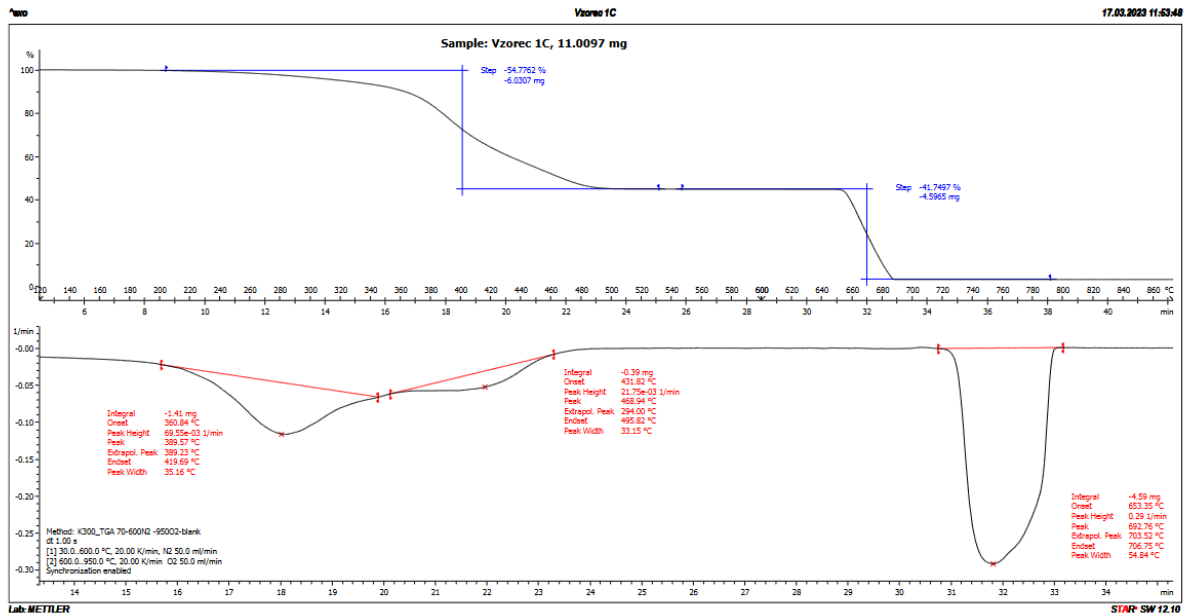


Sample	T mm	Ts /0 N/mm	Ts_mid /0 N/mm	Ts_range A N/mm	Ts_med_A N/mm
Max.Tol					
Min. Tol					
1	2.15	16.01	8.00	12.68	3.70
2	2.15	7.10	3.55	3.62	4.38
3	2.10	10.98	5.49	10.82	0.00
Max	2.15	16.01	8.00	12.68	4.38
Min	2.10	7.10	3.55	3.62	3.70
Ave	2.13	11.36	5.68	9.04	4.04
St.dev	0.0289	4.4674	2.2311	4.7851	0.4808

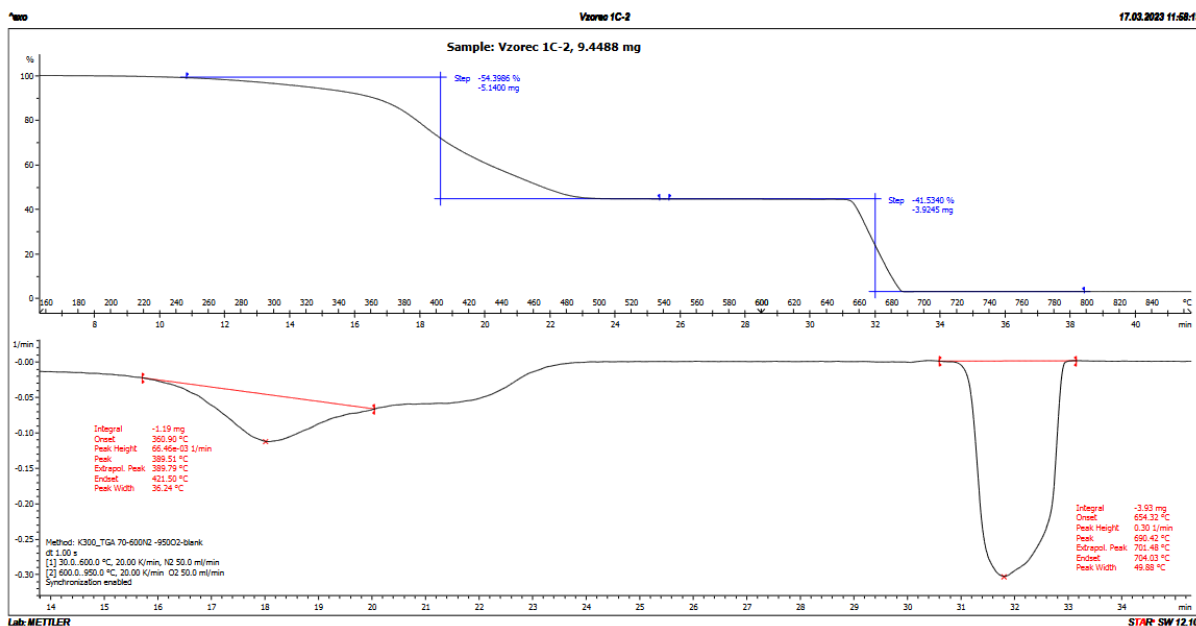
Priloga 7: Graf TGA za referenčni vzorec



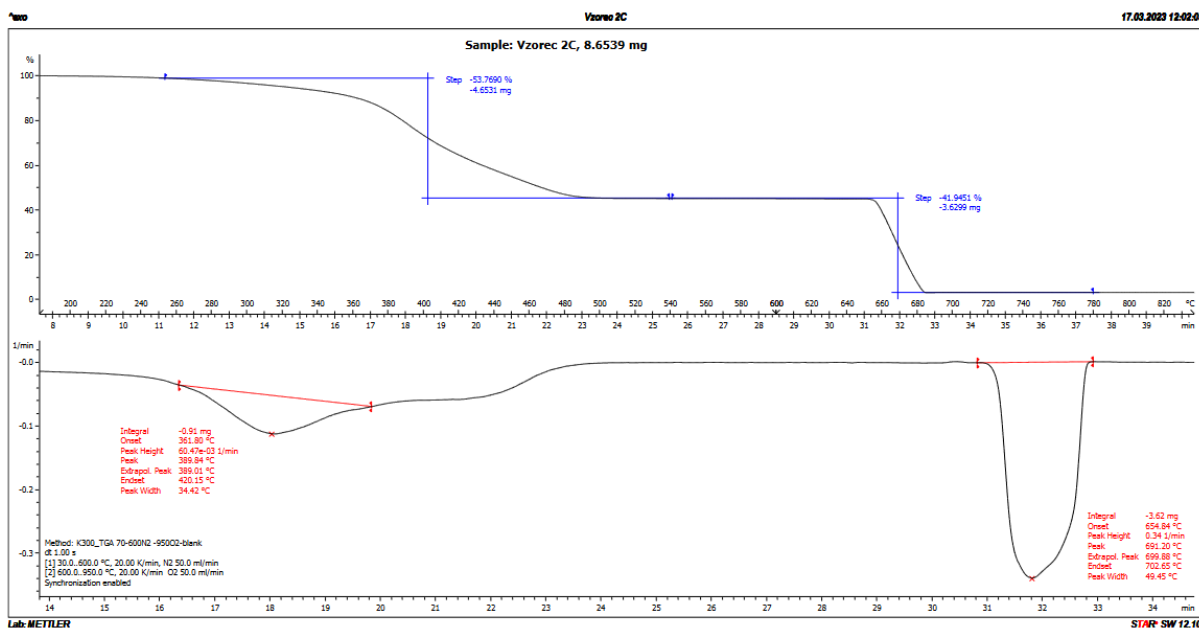
Priloga 8: Graf TGA za vzorec 1C



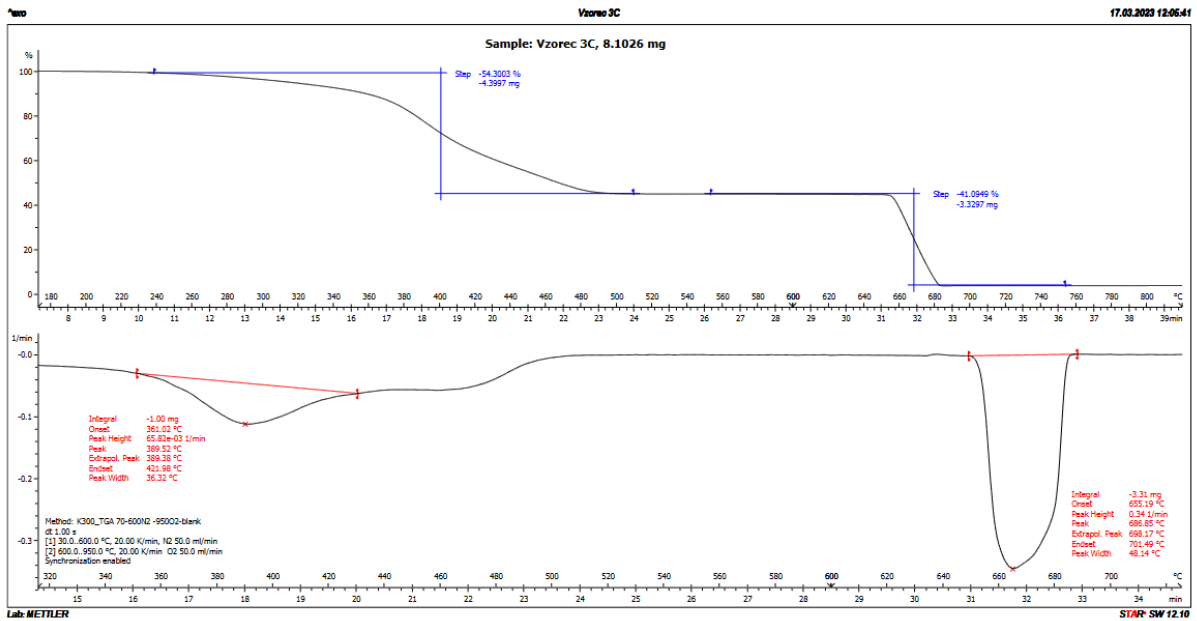
Priloga 9: Graf TGA za vzorec 1C-2



Priloga 10: Graf TGA za vzorec 2C



Priloga 11: Graf TGA za vzorec 3C



Priloga 12: Graf TGA za vzorec 3C-2

