

LJ

LJEPILA, nemetalne tvari koje mogu spajati različita tijela kombiniranim djelovanjem prijanjanja na dodirne površine (adhezije) i vlastite unutrašnje čvrstoće (kohezije), ne mijenjajući bitno strukturu tih tijela.

Pri tom se pod adhezijom i kohezijom razumijeva rezultat svih djelovanja koja povezuju ljepilo i površine tijela, te masu ljepila nakon očvršćivanja, za što je potrebno neko vrijeme. Tako je npr. *vrijeme očvršćivanja* višekomponentnih, reaktivnih ljepila vrijeme koje proteče od trenutka kad se pomiješaju komponente do potpunog očvršćivanja. *Radno vrijeme*, tj. vrijeme za koje su te smjese još upotrebljive, nešto je kraće. *Otvoreno vrijeme* je ono koje proteče od nanošenja ljepila do stavljanja sklopa pod tlak. Ta djelovanja mogu biti različitog intenziteta, pa, već prema tome koje je od njih slabije, lom preopterećenog zalijepljenog spoja nastaje između sloja ljepila i tijela (adhezijski lom), ili u masi sloja ljepila (kohezijski lom).

Ponekad se o ljepilima govori kao o vezivima. Međutim, strože uzevši, pa i u ovom članku, pod vezivom se u prvom redu razumijeva tvar koja ostaje u zalijepljenom spoju (sklopu) nakon očvršćivanja (npr. nehlapljivi sastojci ljepila priređenih s hlapljivim otapalima).

Lijepljenje je jedan od najstarijih načina spajanja. Već u ranoj povijesti za lijepljenje su se upotrebljavale različite prirodne tvari, npr. borova smola, lateks kaučuka. U krajevima vječnog leda za lijepljenje se upotrebljavala i voda. (Led koji nastaje zamrzavanjem vode, može slijepiti dodirne površine nekih tijela.) Vrlo su se rano počeli upotrebljavati i kazein i glina. U srednjem su vijeku već bila poznata ljepila na bazi životinjskih bjelančevina.

Razvoj ljepila i tehnologije lijepljenja u našem stoljeću odgovara općem brzom razvoju industrije. Najprije su se industrijski počela upotrebljavati ljepila na bazi čistih, pa modificiranih visokomolekularnih prirodnih spojeva kao što su bjelančevine životinjskoga, ugljikohidrati i ugljikovodici biljnog porijekla (glutinski materijali, škrob, dekstrin, prirodni kaučuk, pa acetylceluloza, nitroceluloza). Istodobno se razvijala i primjena različitih anorganskih ljepila i veziva u industriji, osobito vodenog stakla, različitih tipova cementa.

Poslije prvoga svjetskog rata naglo se počela razvijati proizvodnja umjetnih polimera, istodobno s upotrebom tih tvari za ljepila. Prvo su to bile fenol-formaldehidne, pa mnoge druge, osobito aminske, polimetakrilne, polieterske, epoksidne i poliuretanske smole. Poslije drugoga svjetskog rata razvila se i teorija lijepljenja. Među ostalima važne radove o tome objavili su N. A. de Bruyne, R. Houwink, F. P. Bowden, D. Tabor, a u posljednje vrijeme I. I. Bickermann, J. R. Hunstberger, I. Skeist.

Suvremeni asortiman ljepila i postupaka njihove primjene čine danas lijepljenje u mnogim slučajevima povoljnijim od drugih, klasičnih načina spajanja, npr. od spajanja zakovicama i vijcima (v. *Elementi strojeva*, TE5, str. 200 odnosno 202), zavarivanjem i lemljenjem.

Najčešće je lijepljenje ekonomičnije od drugih načina spajanja. Osim toga, zalijepljeni spojevi imaju niz tehničkih prednosti. Pri njihovu dobivanju ne razara se struktura tijela koja se spajaju (kao npr. pri spajanju zakovicama, vijcima, kad se moraju bušiti rupe). Namjesto koncentracije naprezanja oko dijelova za spajanje (npr. zakovica, vijaka), raspodjela je naprezanja u zalijepljenim spojevima jednolična. Zalijepljeni spojevi tijela od materijala s različitim koeficijentima termičkog rastezanja dobiveni s nekim ljepilima, osobito s vezivima od elastomera, mogu kompenzirati naprezanja koja nastaju zbog tih razlika. Glatki zalijepljeni spojevi imaju i povoljnija aerodinamička svojstva, često omogućuju brtvenje na čitavoj po-

vršini spoja i štite spoj od elektrolitičke korozije. Neki se spojevi mogu dobiti samo lijepljenjem. To su npr. spojevi folija od polietilena i aluminijskih, brojnih sitnih industrijskih otpadaka radi dobivanja korisnih proizvoda. Jedan takav vrlo rasprostranjeni proizvod jesu tzv. ploče iverice.

Nedostaci su spajanja lijepljenjem u tome što investicijski troškovi za njegovu provedbu mogu biti veliki i što zahtijeva često skupu pripremu površine tijela koja se spajaju. Osim toga, pri lijepljenju nekim ljepilima, osobito otopenama veziva u organskim otapalima, mjere su sigurnosti na radu komplicirane.

Teorija lijepljenja. Lijepljenje je načelno jednostavno: ljepilo se nanese na površine tijela koje treba zaljepiti, pa se nakon nekog vremena uspostavi kontakt tih površina pod tlakom, koji se održava do očvršćivanja ljepila. Pri nanošenju ljepila na površine tijela koje se spajaju bitno je što bolje kvašenje. Da se to osigura, viskozitet ljepila mora biti dovoljno malen. Ljepila s otopenim vezivima obično zadovoljavaju taj zahtjev. Ljepila koja se sastoje samo od čvrstih veziva moraju se prethodno rastaliti i za tu svrhu često modificirati posebnim dodacima. Vrijeme koje proteče od nanošenja ljepila do uspostavljanja kontakta među njime namazanim površinama mora biti dovoljno dugo da se pore ili udubljena tih površina ispunje ljepilom. Vrijeme održavanja spoja pod tlakom treba biti dovoljno dugo da ljepilo dovoljno očvrstne. Npr. pri lijepljenju otopenama veziva iz kojih otapalo isparuje tokom spajanja zavisi od toga koliko traje isparivanje otapala, a pri lijepljenju reaktivnim ljepilima koliko traje odvijanje kemijske reakcije u vezivu.

Brojne vrste ljepila i materijala tijela koja se zaljepljuju, pa zbog toga mnoštvo njihovih specifičnih svojstava, te postupaka lijepljenja ne dopuštaju konstrukciju jedinstvene teorije o adhezijskim silama pri lijepljenju. Zbog toga se izračunate teorijske vrijednosti čvrstoće zalijepljenih spojeva rijetko podudaraju s rezultatima mjerenja u praksi. Glavne poteškoće u razvijanju teorije lijepljenja čini nepristupačnost izravnom mjerenju adhezije (jer je to zapravo međudjelovanje na graničnim površinama), te teško određivanje prirode tih površina, pa se za polazišta pri tom upotrebljavaju različite pretpostavke. Zbog toga su teorije lijepljenja mnogobrojne. Već prema temeljnim pretpostavkama na kojima se zasnivaju, razlikuju se npr. adsorpcijska, difuzijska i elektrostatička teorija.

U idealiziranom bliskom kontaktu savršeno glatkih površina metalnih tijela (molekularnom kontaktu) mogu među tim površinama vladati znatne privlačne sile ($10^8 \dots 10^9$ N/m²), među kojima su osobito jake Londonove disperzijske sile. Međutim, takvo spajanje praktično ne dolazi u obzir, jer realne površine nisu ni savršeno glatke ni čiste.

Već sloj kapljevine, odnosno ljepila u kapljevitom stanju, može spajati ravne površine dvaju tijela. Taj spoj ima neku čvrstoću na vlak, ali čvrstoća mu je na smik neznatna. Za izračunavanje čvrstoće tog spoja u idealiziranom stanju može se upotrijebiti Laplaceova formula za kapilarni tlak

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (1)$$

gdje je Δp razlika tlakova u kapljevine (p_1) i atmosferi (p_2), jednaka tlaku koji održava spoj, γ napetost površine kapljevine, r_1 polumjer zakrivljenosti površine kontakta kapljevine s plohamo tijela u spoju, r_2 polumjer zakrivljenosti konkavne površine meniskusa kapljevine oko spoja. Kako je $p_2 > p_1$, razlika je Δp negativna. Kad je sloj ljepila među dodirnim površinama tijela u spoju dovoljno tanak, konkavni se meniskus kapljevine oko spoja smije promatrati kao kružni toroid, pa je $r_2 = d/2$, gdje je d debljina sloja. Kad je $r_2 \ll r_1$, čvrstoća spoja na vlak može biti znatna.

Kvašenje i termodinamička ravnoteža površine. Kao prvi uvjet za kvalitetu zalijepljenog spoja kvašenje bi se trebalo promatrati kao ostvarenje kontakta dodirnih površina tijela koja se spajaju i ljepila, a njegova uspješnost kao omjer ostvarenog broja dodira među molekulama tih površina i ljepila prema maksimalno mogućem. Zbog nepristupačnosti mjerenja tih brojeva, ta se uspješnost ocjenjuje na bazi kuta kvašenja Θ (v. *Flotacija*, TE 5, str. 461).

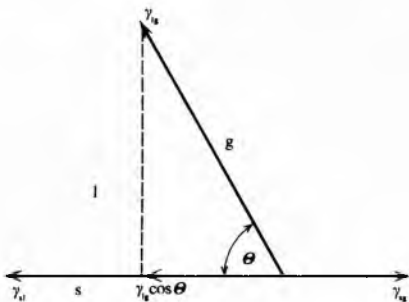
Sile koje djeluju u vrhu kuta kvašenja mogu se prikazati pomoću napetosti površine (sl. 1). To su: napetosti površina između čvrste i kapljevine faze γ_{sl} , čvrste i parne faze γ_{sg} i kapljevine i parne faze γ_{lg} . Kad se uspostavi ravnoteža, rezultanta tih napetosti mora biti jednaka nuli, pa slijedi

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (2)$$

Kako su napetosti površina dimenzionalno i numerički jednake specifičnim slobodnim energijama F površina (jer je $\text{N/m} = \text{J/m}^2$), jednadžba (2) smije se pisati i u obliku

$$F_{sg} - F_{sl} = F_{lg} \cos \Theta \quad (3)$$

Prema tome, za dobro kvašenje specifične slobodne energije površine čvrstih tijela koja se spajaju lijepljenjem moraju biti što veće, a napetosti površine ljepila što manje.



Sl. 1. Napetosti koje djeluju u vrhu kontaktnog kuta kapljevine i površine čvrstog tijela. s čvrsta, l kapljevine i g parna faza sustava

Zanemarujući adsorpciju pri kvašenju površine čvrstog tijela, J. R. Hunstberger je za promjenu specifične energije šupljina na toj površini (nenakvašenih mjesta) izveo izraz

$$\Delta F = A_{sg} F_{sg} - [A_{sg} F_{sg} + A_{lg} F_{lg}] \quad (4)$$

gdje je A_{sg} stvarna granična površina između čvrste i parne faze nenakvašenog tijela, a A_{lg} stvarna granična površina kapljevine i parne faze ljepila prije kvašenja. Odatle se pomoću izraza (3) dobiva

$$\Delta F = -F_{lg} [1 + (A_{sg}/A_{lg}) \cos \Theta] \quad (5)$$

pa slijedi da je kvašenje kompletno u ravnoteži, osim ako je $(A_{sg}/A_{lg}) \cos \Theta$ negativno, a apsolutna mu je vrijednost > 1 .

Međutim, ti su odnosi u stvarnosti drukčiji zbog hrapavosti površine, pa se modificiraju korekcijskim faktorima. Osim od slobodne energije površine tijela koja se spajaju i napetosti površine ljepila, brzina je kvašenja pri lijepljenju realnih površina s mnogo pora bitno zavisna i od kapilarnog tlaka u tim porama. (Dakako, i on je to veći što je veća slobodna energija površine.)

Prema W. A. Zismanu, za optimalno kvašenje svake površine pri lijepljenju postoji neki optimum napetosti površine ljepila $(\gamma_{lg})_{opt}$ koji odgovara maksimumu kapilarnog tlaka. Za tvari s niskom slobodnom energijom površine to je opisano izrazom

$$(\gamma_{lg})_{opt} = \frac{1}{2} (\gamma_c + 1/b) \quad (6)$$

gdje je b funkcija interakcije između kapljevine i čvrste faze, a γ_c tzv. kritična napetost čvrste površine, definirana izrazom

$$\gamma_c = \Phi^2 F_{sg} \quad (7)$$

gdje je Φ parametar zavisan od konfiguracije molekula unutar svake od faza i na granici faza.

Vrijednosti se kritičnih napetosti čistih površina (tabl. 1) i parametara Φ određuju eksperimentima i mogu se naći u priručnicima. U skladu s hidrofobnim svojstvima polimera, njihove su kritične napetosti površine manje od kritične napetosti površine vode ($\gamma_{H_2O} = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$).

Tablica 1
KRITIČNE NAPETOSTI POVRŠINE NEKIH POLIMERA NA 20 °C

Polimer	γ_c 10 ³ N/m	Polimer	γ_c 10 ³ N/m
Poli(1,1-dihidroperfluoroktilmetakrilat)	10,6	Poliklorotrifluoretilen	31
Poliperfluorpropilen	16,2	Polistiren	33
Politetrafluoretilen	18,2	Polivinilalkohol	37
Politrifluoretilen	22	Polimetilmetakrilat	39
Polivinilidenfluorid	25	Polivinilklorid	40
Polivinilfluorid	28	Polivinilidenklorid	40
Polietilen	31	Polietilentereftalat	43
		Poliheksametenadipamid	46

Specifične su slobodne energije površine svih kapljevine manje od $0,1 \text{ J/m}^2$, pa su obično mnogo manje od specifičnih slobodnih energija površina čvrstih tvari ($0,5 \dots 5 \text{ J/m}^2$). Zbog toga je, npr., načelno lako razastiranje ljepila koja sadrže organska otapala (pa su im napetosti površine razmjerno vrlo male) na čistim površinama metala i stakla (kojima su slobodne energije površina razmjerno vrlo velike).

Osim toga, kako su ljepila složeni sustavi, pojedine se njihove komponente mogu separirati na površinama tijela koje se zalijepljuju, pa time smanjiti njihove slobodne energije, što uzrokuje slabo kvašenje. Također i raspored pojedinih molekularnih grupa koje uzrokuju energijsku interakciju znatno utječe na kvašenje.

Teorijska čvrstoća zalijepljenog spoja i lokacija loma. Za zalijepljeni je spoj bitno da li će pri preopterećenju nastati lom na jednoj od njegovih graničnih površina ili u jednoj od njegovih faza. Prema I. I. Bikermannu, u ravnotežnom se stanju tog sustava ne smije pretpostaviti lom na graničnoj površini, što on opisuje izrazom

$$a_{12} = (a_{11} a_{22})^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

gdje su a_{12} , a_{11} i a_{22} konstante privlačnosti koje karakteriziraju interakcije molekula između obiju faza i unutar svake od faza s obiju strana jedne granične površine spoja.

Međutim, mnogi činioci (npr. razlike veličine, ionizacijskog potencijala, polariteta, razdioba molekula) smanjuju a_{12} , pa se za primjenu u praksi vrijednost te konstante korigira faktorom Φ . Tako je J. R. Hunstberger postavio kriterij za separaciju na granici faza

$$\Phi = \left(\frac{F_a}{F_b} \right)^{\frac{1}{2}} < 1 \quad (9)$$

gdje je F_a slobodna energija površine tijela, a F_b ljepila u zalijepljenom spoju.

Kad se zanemare interakcije uzrokovane dipolaritetom, metalnom i vodikovom vezom te pretpostavi da u spoju djeluju samo disperzijske privlačne sile, za napetost se njegove granične površine dobiva izraz

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_{1d} \gamma_{2d})^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

gdje su γ_{1d} i γ_{2d} udjeli disperzijskih sila u napetostima γ_1 i γ_2 površina faza 1 i 2.

Energija potrebna za kohezijski lom jednaka je zbroju slobodnih energija površina koje time nastaju. Za idealizirani slučaj to znači da je energija za lom na 1 cm^2 površine numerički jednaka dvostrukoj napetosti površine faze. Energija potrebna za adhezijski lom na potpuno glatkoj površini od 1 cm^2 u idealiziranim je uvjetima jednaka adhezijskom radu

$$W = \gamma_{sg} + \gamma_{ljg} - \gamma_{slj}, \quad (11)$$

gdje simboli s i g imaju već upotrijebljeno značenje, a lj označuje fazu očvrstnutog ljepila.

Međutim, u realnim zalijepljenim spojevima ti odnosi znatno odstupaju od idealiziranih predodžbi. Tako, npr., hrapavljenje, kojim se u nekim postupcima (npr. pri lijepljenju gume) povećava kontaktna površina, a time i adhezijski rad, tj. čvrstoća spoja, u drugima ima štetno djelovanje zbog povećanja poroziteta i time inkluzije zraka, što pogoršava kvašenje, a time i čvrstoću spoja. Osim toga, očvršćivanje ljepila pobuđuje naprezanja u njihovim slojevima, koja nepažnjom ostaju zamrznuta i oslabljuju spoj. Također i mnoštvo drugih činilaca (npr. temperatura upotrebe zalijepljenog sklopa, čistoća i priprema po-

vršina prije lijepljenja, izbor tehnoloških uvjeta, konstrukcija spoja) utječe na čvrstoću zalijepljenog spoja, pa se ti činioci moraju ocijeniti za svaki pojedini slučaj, osobito pri izboru ljepila. Za to postoje praktični kriteriji, npr. parametar topljivosti

Tablica 2
PARAMETRI TOPLJIVOSTI NEKIH POLIMERA

Polimer	δ	Polimer	δ
Politetrafluoretilen	6,2	Polivinilacetat	9,4
Polidimetilsiloksan	7,3	Polimetilmetakrilat	9,0...9,5
Butilni kaučuk	7,7	Polivinilklorid	9,5...9,7
Polietylen	7,9	Aminosmole	9,7...10,1
Prirodna guma	7,9...8,3	Epoksidne smole	9,7...10,9
Kopolimeri butadiena i stirena	8,1...8,5	Etilceluloza	10,3
Poliizobutilen	8,0	Poliglikoltereftalat	10,7
Polistiren	8,6...9,7	Celulozni acetati	10,9
Polisulfidni kaučuk	9,0...9,4	Fenoplasti	11,5
Neopren	9,2	Poliamidne smole	12,7...13,6
Kopolimeri butadiena i akrilnitrila	9,4...9,5	Poliakrilnitril	15,4

Tablica 3
IZBOR LJEPILA ZA PAROVE MATERIJALA PREMA REINHARDU I KOLLMANNU

Materijali koji se spajaju	Koža	Papir	Drvo	Pust	Tkanina	Vinilna plastika	Fenolformaldehidna plastika	Guma	Iverica	Keramičke pločice	Staklo, keramika	Metal
Metal	01 04 21 24 25	01 21 22	01 04 11 13 21 31 32 33 35 36	01 05 22	01 21 22 24	25 36	03 13 21 31 32 33 35 36	13 21 22 31 32 33 35 36	05 06 13 22 35 36	05 06 13 22	13 32 33 34 35	11 13 31 32 33 36
Staklo, keramika	01 04 13 24	01 21 22	01 13 21 31 32 33 35 36	01 05 06 21 22	01 21 22 24	25 36	03 13 21 31 35 36	21 22 31 35 36	04 22		04 13 32 35 36	
Keramičke pločice	01 04 21 24	01 21 22	01 05 06 21 22	05 06 21 22	05 06 21 22 24	25 36	03 13 36	21 22 31 35 36	04 05 06 22	05 06 13		
Iverica	01 21 24	01 21 22	01 05 06 21 22	05 06 21 22	05 06 21 22 24	25 36	03 13 36	21 22 31 35 36	05 06 22			
Guma	21 24	21 22	21 22 33 35 36	21 22	21 22 23	25 36	21 22 36	21 22 31 35 36				
Fenolformaldehidna plastika	21 24 25	21 22	11 13 21 24 32 33 36	21 22 25 36	21 22 24 25	36	13 32 33 36					
Vinilna plastika	21	21	21	21	21	25 36						
Tkanina	21 22 23 24	21 22 23	21 22 23	05 21 22 23								
Pust	21 22 23 24	21 22 23	21 22 23	05 22								
Drvo	21 22 23 24	02 21 22	01 11 12 14 15 36									
Papir	21 22 23 24	02 04 21										
Koža	01 04 21 22 23 24											

Značenje brojeva vidi u tabl. 4.

Tablica 4
KLASIFIKACIJA LJEPILA I NJIHOVE OZNAKE (ZA TABL. 3)

Termoplasti		Termoreaktivne smole		Elastomeri		Smjese smola	
Oznaka	Naziv	Oznaka	Naziv	Oznaka	Naziv	Oznaka	Fenolformaldehidna i
01	Polivinilacetat	11	Fenolformaldehidna	21	Prirodna guma	31	vinilna
02	Polivinilalkohol	12	Rezorcinol- i fenolrezorcinol-	22	Regenerirana guma	32	polivinilbutiralna
03	Poliakrilati	13	-formaldehidna	23	Butadienstirenske gume	33	polivinilformaldehidna
04	Nitroceluloza	14	Epoksidna	24	Neoprenske smole	34	poliamidna
05	Asfalt	15	Ureaformaldehidna	25	Poliakrilnitrilne smole	35	neoprenska
06	Ugljikovodične smole	16	Melaminska i melaminureaformaldehidna	26	Silikonske smole	36	butadinska i akrilnitrilna
			Alkidna				

$$\delta = \left(\frac{E}{V} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (12)$$

gdje je E energija isparivanja, a V molarni volumen tvari. Vrijednosti se parametra topljivosti pojedinih tvari (tabl. 2) bitno razlikuju. Općenito je pravilo da je kvašenje pri lijepljenju to bolje što su parametri topljivosti materijala tijela koja se zaljepljuju i ljepila što bliži. Osim toga, bliskot je parametra topljivosti komponenata ljepila važan kriterij za formulaciju njihova sastava.

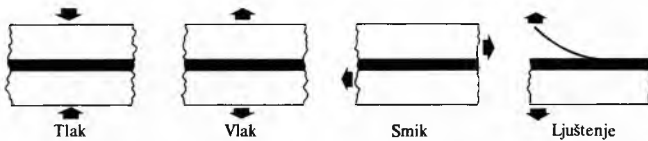
Parametar je topljivosti prvi počeo upotrebljavati J. Hildebrand pokušavajući objasniti zbog čega se, neki materijali međusobno zaljepljuju bolje od drugih. Zapravo je taj parametar mjera za gustoću kohezijske energije, što se definira kao zbroj energija koje djeluju među aktivnim mjestima u jedinici volumena tvari. Numerički je jednak radu koji treba uložiti da se sva ta mjesta udalje jedno od drugoga od ravnotežnoga na beskrajni razmak. (Taj je rad jednak toplini sublimacije.)

Pri izboru ljepila treba paziti još i na to da se ono očvršćivanjem što manje steže, da po očvršćivanju nije kruće od materijala tijela u spoju, te da mu sloj bude što tanji. Površine na kojima se lijepi moraju biti primjereno glatke, a ako nisu ravne, ljepilo se prije izmiješa s punilom. Također, pri lijepljenju ljepilima koja sadržavaju otapala mora se osigurati potpuno isparivanje. Obično je zbog toga materijal jednoga od dijelova koji se spajaju porozan.

H. Reinhard i F. Kollmann izradili su prikladnu tablicu (tabl. 3. i tabl. 4) za izbor ljepila pri lijepljenju različitih materijala.

Vrste naprezanja i čvrstoća zalijepljenog spoja. Granični su slučajevi naprezanja, važnih za zalijepljene spojeve (sl. 2), vrlo rijetki. U praksi su zalijepljeni spojevi skoro isključivo izloženi kombinacijama tih naprezanja. Za zalijepljene je spojeve najnepovoljnije opterećenje koje napreže na ljuštenje. To se pojavljuje kad je jedno od spojenih tijela od savitljivog materijala, pa sila djeluje na usku graničnu zonu spoja.

Nepovoljan se smjer naprezanja zalijepljenog spoja može kompenzirati konstrukcijom. Prema načinu na koji su spojeni



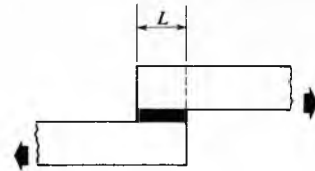
Sl. 2. Četiri granična slučaja naprezanja zalijepljenog spoja pri opterećenju

njihovi dijelovi, zalijepljeni se spojevi mogu svrstati u usidrene (zakvačene), ispravne i neispravne. *Usidreni* je spoj karakterističan za dijelove od poroznih materijala. Tada, ako se za lijepljenje upotrijebi ljepilo dovoljno malog viskoziteta, ono ispunja mnoge pore, pa se očvršćivanjem oko vlakana veziva stvaraju kuke kojima se sloj ljepila drži za podlogu. *Neispravni* spoj nastaje iz niza razloga, najčešće zbog upotrebe neprikladnog ljepila ili loše pripreme površine, zbog čega nastupa inkluzija zraka u porama tijela.

Čvrstoća se *ispravnog* zalijepljenog spoja može opisati izrazom

$$f = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\xi}{\beta} - s \right), \quad (13)$$

gdje je f naprezanje pri lomu, α faktor koji izražava naprezanje spoja što je nastalo zbog razlike mehaničkih svojstava veziva ljepila i materijala tijela koja se lijepe, ξ kohezijska čvrstoća veziva ljepila, β analogijski faktor koji izražava heterogenost čvrstih tvari spoja, a s veličina koja odgovara naprezanju zbog kontrakcije ljepila očvršćivanjem. Već prema uvjetima očvršćivanja, β može varirati od 10 do 1000. U gruboj je aproksimaciji ξ čvrstoća očvršćenog ljepila na vlak.

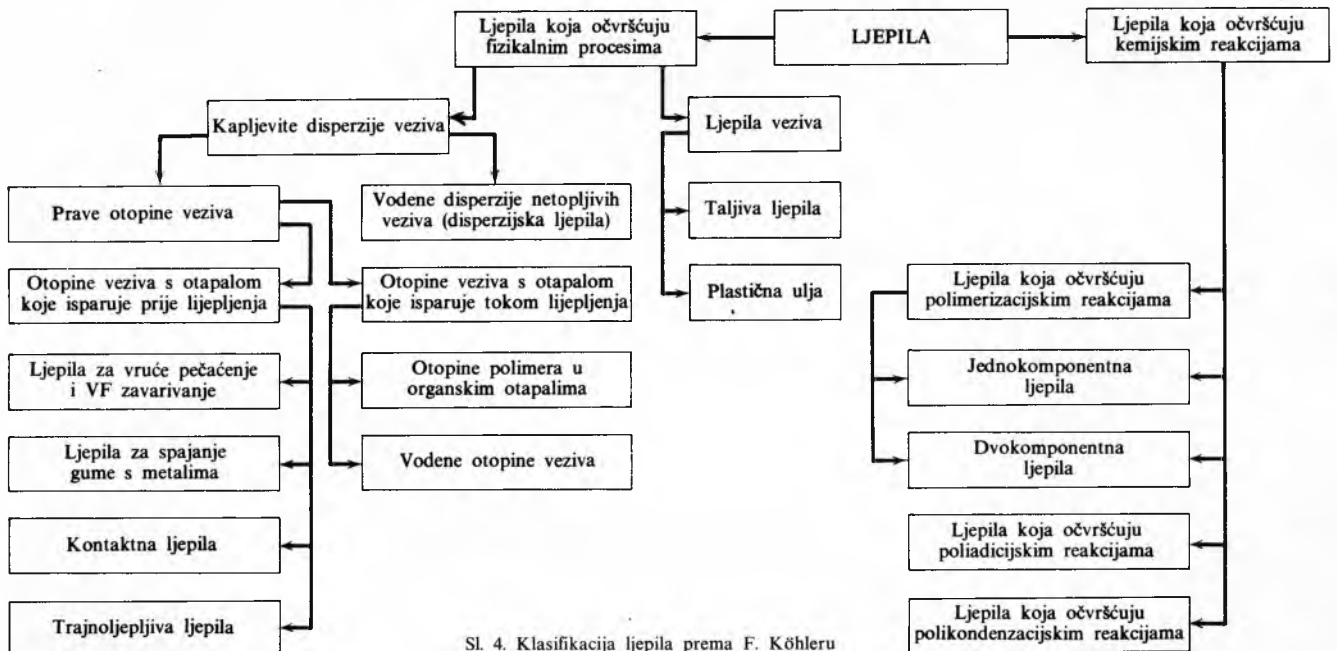


Sl. 3. Preklopni zalijepljeni sloj

Pri najjednostavnijoj konstrukciji zalijepljenog spoja, preklopnom spoju (sl. 3), čvrstoća se regulira duljinom preklopa L . Broj konstrukcija zalijepljenih spojeva vrlo je velik. Te su konstrukcije specifične za pojedine vrste proizvoda. Osobito je konstrukcija zalijepljenih spojeva razvijena u proizvodnji namještaja i aviona.

VRSTE LJEPILA

Ljepila se mogu klasirati s različitih gledišta, npr. prema sastavu, prema agregatnom stanju, prema temperaturi ili mehanizmu lijepljenja i prema namjeni. Ljepila mogu biti anorganska i organska. Klasifikacija je organskih ljepila složen problem. Različiti su autori pokušavali izraditi jedinstvenu klasifikaciju



Sl. 4. Klasifikacija ljepila prema F. Köhleru

tih ljepila koja bi obuhvatila sve navedene kriterije. Među ostalima u tome je možda najuspješnija klasifikacija F. Köhlera, koja se najviše upotrebljava (sl. 4).

Ljepila za vruće pečenje i VF zavarivanje najčešće su prave otopine, ponekad i druge disperzije veziva, rjeđe samo veziva, koje se obično nanose na površinu samo jednoga od tijela predviđenih za spajanje, da se dobije sloj neljepljiv na običnoj temperaturi, a taljiv na višoj temperaturi, uz uvjet da njegova talina mora dobro kvasiti površinu drugog tijela i da hlađenjem ponovno očvršćuje. Ipak, često se tim ljepilima mažu površine obaju tijela koja treba spojiti.

Izbor je veziva ljepila za pečenje vrlo širok. Najviše zavisi od temperature zaljepljivanja i zahtjeva s obzirom na prijanjanje na površinu. Za priređivanje otopina te vrste vrlo se često upotrebljavaju smjese kopolimera vinilklorida ili vinilidendiklorida s manjim količinama smola i drugih polimera. Osim tih polimera, dosta se upotrebljavaju i kopolimeri vinilacetata, esteri polimetakrilne kiseline, poliesteri i poliuretani.

Za ljepila samo od veziva te vrste preferiraju se kopolimeri etilena i vinilacetata, često i fini prašci poliamida i polietilena, kopolimeri vinilacetata i vinilklorida.

Ljepila za VF zavarivanje specijalna su vrsta ljepila za pečenje koja služe kao pomoćna sredstva za spajanje grijanjem dielektričnim gubicima (v. *Elektrotermija*, TE 5, str. 191). To su također obično prave otopine ili druge disperzije. Za vezivo je tih ljepila bitno da mu je visok faktor dielektričnih gubitaka. Takva su veziva, npr., smjese kopolimera vinilklorida ili vinilacetata, ili poliakrilata s plastifikatorima i smolama. Ljepila te vrste samo od veziva obično su fini prašci poliamida.

Ljepila za spajanje gume s metalima najčešće su otopine halogeniranih polimera, te sredstava za umrežavanje (oksidanata i katalizatora za te reakcije kao što su nitrozospojevi, izocijanati, oksimi) i stabilizatora. Služe za spajanje ne vulkaniziranih elastomera s metalima ili polimerima. Budući da mogu korodirati metale, često se dijelovi od metala koji se spajaju tim ljepilima prethodno zaštićuju tzv. primerima.

Kontaktna ljepila otopine su koje se nanose na dodirne površine obaju tijela predviđenih za spajanje, nakon čega se pusti da skoro potpuno ishlapi otapalo, pa se spoj tlači. Vrijeme tlačenja nije odviše bitno, jer spoj često već neposredno nakon kontakta doseže čvrstoću ~50% od konačne.

Najpoznatija ljepila te vrste otopine su prirodnog kaučuka za krpanje zračnica za kotače vozila. Međutim, najvažnija su ljepila te vrste otopine umjetnih kaučuka i smola te otopine poliuretanskih elastomera. Polikloroprenskim kontaktnim ljepilima dodaju se oksidi metala za stabilizaciju.

U posljednje se vrijeme pokušava proizvesti kontaktna ljepila bez organskih otapala, kao disperzije polikloroprenskih lateksa u vodi. Međutim, kvaliteta tih ljepila još uvijek ne doseže kvalitetu kontaktnih ljepila priređenih s otapalima.

Trajnoljepljiva ljepila najčešće su prave otopine, rjeđe druge disperzije veziva ili samo veziva koja spontano, već pod blagim tlakom, prijanjaju na većinu materijala. Služe za proizvodnju samoljepljivih materijala, kao što su samoljepljive folije, trake od plastike ili papira, samoljepljive etikete.

Glavna trajnoljepljiva veziva koja se upotrebljavaju otopljena (kao prave otopine) jesu smjese prirodnih i umjetnih kaučuka s modificiranim prirodnim, fenolfomaldehidnim ili ugljikovodičnim smolama. Namjesto kaučuka za priređivanje se tih ljepila često upotrebljavaju i esteri poliakrilne ili polimetakrilne kiseline, polivinileteri, te polizobutenski materijali. Za specijalne se svrhe upotrebljavaju i trajnoljepljiva ljepila na bazi silikonskih smola.

Trajnoljepljiva veziva koja se upotrebljavaju kao druge disperzije obično su smjese estera poliakrilne kiseline, specijalnih kopolimera vinilacetata i smola. Trajnoljepljiva veziva koja se upotrebljavaju sama kopolimeri su vinilacetata ili blokpolimeri stirena i butadiena, ili stirena i izoprena.

Otopine polimera u organskim otapalima koja isparuju tokom lijepljenja principijelno se razlikuju već prema tome da li lijepe adhezijom veziva po isparivanju (adhezijska ljepila) ili su to ljepila za polimere (tzv. otapajuća ljepila), pri čemu otapalo bubri i otapa te materijale, a lijepljenje je posljedica tih di-

fuzijskih procesa. (Pri tom u ljepilu otopljeni polimer uglavnom služi kao regulator viskoziteta i vremena zadržavanja otapala u spoju.)

Najpoznatija **adhezijska ljepila** jesu tzv. univerzalna ljepila. Najčešće je njihovo vezivo nitroceluloza ili polivinilacetat, a otapalo smjesa estera i ketona, ponekad i alkohola. (U nekim slučajevima njihovo otapalo također otapa materijale tijela koja se lijepe.) Za veziva tih ljepila upotrebljavaju se i prirodni i umjetni kaučuci ili kopolimeri etilena i vinilacetata, u smjesama sa smolama i plastifikatorima.

Otapajuća ljepila sadrže umjetne smole iste vrste, ili srodne vrstama materijala tijela koja se spajaju. Tako se za lijepljenje dijelova od krutih masa na bazi polivinilklorida upotrebljavaju tzv. PC ljepila (ljepila od perkloranog polivinilklorida otopljenog u diklorometanu, ili u njegovim smjesama s acetonom i cikloheksanonom), ili, u posljednje vrijeme, THF ljepila (ljepila od polivinilklorida otopljenog u smjesama tetrahidrofurana, dimetilformamida i cikloheksanona). Analogno, za lijepljenje se poliamida upotrebljavaju otapajuća ljepila od poliamida otopljenih u mravljivoj kiselini, kloralhidratu, rezorcinu, a za lijepljenje polistirena otopine tog istog materijala ili kopolimera stirena u aromatima, klorugljikovodicima ili njihovim smjesama.

Vodene otopine veziva obuhvaćaju ljepila na bazi škroba, dekstrina, kazeina, modificiranih prirodnih visokomolekularnih ugljikohidrata, topljivih umjetnih smola, glutina i kombinacija tih veziva. Ljepila na bazi škroba i dekstrina i drugih prirodnih tvari najviše su se upotrebljavala između dva svjetska rata. Od tada ih vodene otopine i druge disperzije umjetnih smola sve više istiskuju iz upotrebe.

Škrobna ljepila obuhvaćaju otopine spremne za upotrebu i suha veziva koja se moraju prije otopiti. Za proizvodnju prvih najviše se upotrebljava krumpirov škrob, jer se njegove otopine mogu jednostavno dobro stabilizirati konzervansima. Kukuruzni je škrob prikladan samo za pripravljanje vodenih otopina neposredno prije upotrebe, jer iz njih postepeno kristalizira amilaza, pa time opada njihova moć lijepljenja i raste im viskozitet.

Prirodni škrob nije topljiv u vodi. Za njegovo je otapanje potrebna djelomična razgradnja (tzv. klajsterizacija). To se postiže različitim postupcima, npr. grijanjem s vodom na 62...68 °C, djelovanjem kiselina, oksidacijskih sredstava i lužina. Već prema stupnju te razgradnje dobivaju se ljepila različitih reoloških osobina, moći lijepljenja, koja zahtijevaju različite postupke lijepljenja.

Dekstrinska ljepila također se dobivaju procesom koji obuhvaća razgradnju škroba, ali koji je znatno složeniji jer stupanj te razgradnje mora biti mnogo veći. To se postiže najprije grijanjem obično krumpirova ili kukuruznog škroba navlaženog kiselinom (obično dušičnom) nešto iznad temperature klajsterizacije, pod sniženim tlakom, uz miješanje, dok mu se sadržaj vode ne snizi na 2...3% pa, obično, oksidativnim prženjem na 150...200 °C za vrijeme od više sati. Nakon toga se dekstrin ohladi, pa navlaži do sadržaja vode ~10%. Iz tako priređenog veziva dobivaju se ljepila grijanjem s vodom i eventualnim dodacima (npr. higroskopičnim solima metala, boraksom, glicerinom, šećernim sirupima) na 80...100 °C, uz snažno miješanje do potpune homogenizacije. Nakon toga potrebno je još neko vrijeme (tzv. vrijeme zrenja, tokom kojega viskozitet otopine nešto naraste) da se ljepilo stabilizira dovoljno za upotrebu.

Vodne otopine modificiranih prirodnih tvari i umjetnih smola obuhvaćaju ljepila na bazi etera celuloze i škroba, koja se obično priređuju iz veziva neposredno prije upotrebe, otopine polivinilalkohola i čvrste otopine polivinilpirolidona.

Glutinska ljepila dobivaju se iz proizvoda alkalne ili kisele hidrolize kolagena životinjskih tkiva kao što su kože i kosti. Ti se proizvodi (glutini) dobivaju na sličan način kao i želatina. Hidrolizom dobivena juha koncentrira se do sadržaja čvrste tvari od 35...55% grijanjem pod sniženim tlakom, pa se, već prema zahtjevima, pigmentira i stabilizira konzervansima. Hlađenjem se zatim dobivaju galerte koje se režu na komade oblika kakav se traži, pa suše do sadržaja vode od ~15%. Ljepila se priređuju iz glutina obično neposredno prije upotrebe. To obuhvaća bubrenje u hladnoj vodi i, zatim, oprezno grijanje do najviše 60 °C, kojim se mora dobiti talina malog

viskoziteta. Lijepljenje glutinskim ljepilima odvija se najprije očvršćivanjem hlađenjem te taline, pa isparivanjem vode.

Vodne disperzije netopljivih veziva (disperzijska ljepila) fine su suspenzije umjetnih smola ili emulzije lateksa kaučuka (lateksna ljepila). Mliječnobijele su i praktički bezmirisne, sa sadržajem veziva od 40–60%. Lijepe isparivanjem vode i formiranjem filмова veziva na površinama tijela koja se spajaju. Prema potrošnji, danas se ubrajaju među najvažnija ljepila.

Od umjetnih smola za dobivanje disperzijskih ljepila najviše se upotrebljavaju polivinilacetat i različiti kopolimeri vinilacetata. Također su za to važni i homopolimeri i kopolimeri estera akrilne kiseline, te kopolimeri stirena. Osim tih veziva, za dobivanje disperzijskih veziva važni su i dodaci za poboljšavanje prijanjanja, kao što su plastifikatori, otapala, smole, hidrokoloidi za produženje otvorenog vremena, kao što su polivinilalkohol, eteri celuloze. Često sadrže i punila. Disperzijska ljepila s velikim sadržajem punila upotrebljavaju se kao specijalni mortovi i kitovi. U posljednje se vrijeme proizvode i disperzijska ljepila s reaktivnim grupama, koja djelomično očvršćuju i umrežavanjem (zbog toga su srodna reaktivnim ljepilima), pa se s njima dobivaju spojevi otporniji prema djelovanju vode.

Veziva za lateksna ljepila mogu biti na bazi prirodnog ili umjetnih kaučuka, ili gumenog mlijeka, ili kombinirana. Također im se dodaju smole ili otapala.

Taljiva ljepila mogu biti već obične smjese kolofonija i voskova, ali se uglavnom pod time razumijevaju proizvodi na bazi umjetnih smola, uglavnom kopolimeri etilena i vinilacetata. Najčešće su to smjese podjednake dijelova nekog od tih kopolimera sa smolama (balzamima, derivatima kolofonija, ugljikovodičnim smolama) i voskovima ili parafinima. Obično su još stabilizirana antioksidansima. Za lijepljenje se većina tih proizvoda grije na 150–190 °C i ne degradira na tim temperaturama za 24 h.

Za neke se svrhe taljiva ljepila proizvode i iz drugih sirovina, npr. polietilenā (niskomolekularnih), polipropilenā, kopolimera etilena i estera akrilne kiseline, polimerizata stirena i butadiena, ili stirena i izoprena, poliamida, poliiminoamina, poliesteri i poliuretana.

Proizvodnja taljivih ljepila obuhvaća staljivanje komponenta u grijanim miješalicama te pastiranje ili granuliranje. U proizvodnji se visokoviskoznih i punjenih taljivih ljepila preferira ekstruzija i granuliranje.

Plastična ulja u biti su disperzije polivinilklorida i niskomolekularnih termoreaktivnih smola u plastifikatorima, koje očvršćuju na 120–200 °C, dijelom želiranjem polivinilklorida, a dijelom kemijskim reakcijama, pa su zapravo također prijelazna vrsta ljepila. Njihove su reaktivne komponente obično polietilenglikolmetakrilati, epoksidne ili fenolformaldehidne smole, ili njihove smjese. Osim toga, ta ljepila sadrže i očvršćivače reaktivnih komponentata i stabilizatore polivinilklorida, a često i punila, pigmente i modifikatore reoloških svojstava. Konzistencija im može biti vrlo viskozna, pa i pastozna. Tada se proizvode gnjetenjem.

Jednokomponentna polimerizacijska ljepila obuhvaćaju veziva na bazi cijanakrila i tzv. anaerobna veziva.

Cijanakrilatna veziva obuhvaćaju preparate na bazi metilnih, etilnih i butilnih estera cijanakrilne kiseline, koji sadrže i sastojke za modificiranje viskoziteta (taljive polimere s kojima se podnose) i elastifikaciju (plastifikatore). Polimeriziraju ionskim mehanizmom koji se aktivira već slabim bazama. Najčešće je za to dovoljna vlaga zraka ili vlaga iz površinskog filma na tlojima koja se spajaju, jer se upotrebljavaju u vrlo tankim slojevima. Očvršćuju brzo nastajanjem visokomolekularnih, neumreženih polimera.

Anaerobna veziva uglavnom su smjese dimetilakrilata nekih diola. U kontaktu s kisikom ostanu kapljevit. Polimeriziraju tek kad se izoliraju od dodira sa zrakom, a i u dodiru s aktivnim metalnim površinama. Čuvaju se u bocama od polietilena napunjenim samo do polovice, da se osigura dodir s dovoljnom količinom kisika za inhibiciju polimerizacije. Za tu im se svrhu dodaju i peroksidi, a za ubrzavanje polimerizacije, naročito kad služe za lijepljenje tijela s inaktivnim površinama, još i aktivatori (obično smjese amina ili izocijanata, spojevi sumpora).

Viskozitet im se modificira poliakrilatima, polistirenom i drugim topljivim polimerima, a elastificiraju se uobičajenim plastifikatorima.

Dvokomponentna polimerizacijska ljepila priređuju se neposredno prije lijepljenja miješanjem komponentata. Jedna je od tih smolna, a druga sadrži očvršćivač i ubrzivač. (Ponekad su očvršćivač i ubrzivač posebne komponente, pa je ljepilo trokomponentno.)

Smolne su komponente tih ljepila uglavnom otopine nezasićenih estera u stirenu ili akrilatima, odnosno metakrilatima, te različitih polimera, na prvom mjestu umjetnih kaučuka. Očvršćivači su za ta ljepila peroksidi smolne komponente ili (češće) paste od benzoilperoksida u plastifikatorima, a ubrzivači amini ili soli teških metala.

Poliacetijska ljepila obuhvaćaju veziva na bazi epoksidnih i na bazi poliuretanskih smola.

Epoksidna ljepila na bazi su epoksidnih smola koje mogu očvršćivati. Mogu biti jednokomponentna i dvokomponentna. Jednokomponentna epoksidna ljepila sadrže tzv. latentne očvršćivače koji djeluju na višim temperaturama. Inače su dvokomponentna. Često sadrže i ugušćivače, punila, plastifikatore, druge smole, metalne praškove. U dvokomponentnim epoksidnim ljepilima ti se sastojci ponekad nalaze i u smolnoj komponenti i u očvršćivaču.

Reaktivna poliuretanska ljepila u užem su smislu preparati koji već sadrže poliuretanske spojeve. (U širem smislu obuhvaćaju i one u kojima uretanske skupine nastaju tek očvršćivanjem.) Mogu biti otopine ili veziva od tih spojeva, te jednokomponentni i dvokomponentni preparati.

Glavni su sastojci tih ljepila u užem smislu poliuretanski pretpolimeri s oksiskupinama ili izocijanatnim skupinama na kraju. Prvi se mogu očvršćivati poliizocijanatima. Već prema strukturi pretpolimera i tih očvršćivača dobivaju se više ili manje umreženi, odnosno linearni proizvodi.

Pretpolimeri s izocijanatnim skupinama na kraju mogu se očvršćivati aaminskim i oksispojivima. Očvršćivač za te pretpolimere može biti i voda, naročito kad se upotrebljavaju kao jednokomponentna veziva. Za očvršćivanje je tada također obično dovoljna vlaga zraka ili vlaga na površini tijela koja se spajaju.

Jednokomponentna poliuretanska ljepila mogu se priređivati i od pretpolimera s izocijanatnim skupinama na kraju tako da se one prethodno blokiraju, npr. fenolima, oksimima, pa pomiješaju s očvršćivačem. Tada se lijepe uz grijanje, potrebno za cijepanje blokiranih skupina pretpolimera, tako da mogu reagirati. Takvi blokirani pretpolimeri mogu služiti i kao latentni očvršćivači pretpolimera s oksiskupinama na kraju.

Polikondenzacijska ljepila obuhvaćaju metilolne, silikonske, poliimidske i polibenzimidazolne spojeve.

Polimetilolna ljepila obuhvaćaju veziva na bazi fenolformaldehidnih, rezorcinskih, karbamidnih i melaminformaldehidnih smola i njihove otopine u vodi ili organskim otapalima. Naročito kvalitetna ljepila dobivaju se kombinacijama fenolformaldehidnih s polivinilformalnim ili epoksidnim smolama ili nitrilkaučukom.

Polimetilolna ljepila očvršćuju na višim temperaturama uz otcjepljivanje vode, pa je pri lijepljenju njima vrlo važan tlak potreban za kompenzaciju tlaka para.

Silikonska ljepila preparati su na bazi silanola kojima su oksiskupine blokirane octenom kiselinom ili aminima. Oni reagiraju s vodom uz otcjepljivanje octene kiseline, odnosno amina, oslobađajući time reaktivne silanole, koji se onda umrežavaju uz otcjepljivanje vode. Osobito su ta ljepila važna kao brtvila za građevinarstvo.

Poliimida i polibenzimidazolna ljepila otopine su ili veziva pretkondenzata koji očvršćuju na 230–250 °C, pod 0,8–1 MPa. Nedostatak im je u tome što se moraju čuvati na –18 °C.

Anorganska ljepila i veziva mogu se klasirati u sušiva na zraku, reaktivna, taložna i hidratna. Prva spajaju isparivanjem vode. Reaktivna anorganska ljepila očvršćuju reakcijom između komponentata, taložna formiranjem gela iz otopine ili koloidne disperzije, a hidratna reakcijom s vodom. Najvažnija anorganska ljepila jesu vodena stakla i cementi.

Vodena stakla proizvodi se taljenja kremenog pijeska s natrij-hidroksidom ili kalij-hidroksidom, ili jednim i drugim. Već prema omjeru tih sirovina dobivaju se silikatna veziva različita svojstva. Upotrebljavaju se kao cementi za spajanje različitih anorganskih materijala. Prednosti su im niska cijena i otpornost na vatru, a glavni nedostatak slaba otpornost prema vodi.

Vodene se otopine tih veziva troše u velikim količinama za impregnaciju i lijepljenje različitih upojnih materijala, npr. tvrdih papirnih ploča, laminirane kartonske ambalaže, ljevaoničkih kalupa, za proizvodnju abrazivnih materijala i briketa. Viskozitet tih otopina zavisi od svojstava i koncentracije veziva. Za njegovo prilagođivanje potrebama i za fleksibilizaciju filma upotrebljavaju se različiti dodaci, npr. šećer, glicerol, prirodni visokomolekularni spojevi i umjetni polimeri. Međutim, oni smanjuju otpornost veziva prema vodi.

Cementi (v. *Cementi*, TE 2, str. 585) najvažnija su veziva za građevinarstvo. U tu se skupinu veziva ubraja i gips (v. *Sadra*). Fosfatni se cementi upotrebljavaju u zubarstvu.

TEHNIKA LIJEPLJENJA

Lijepljenje je sastavni dio praktički svakog procesa industrijske proizvodnje. Zbog toga je tehnika lijepljenja vrlo raznovrsna. Ipak, većini su njenih postupaka zajedničke četiri faze: izbor ljepila, priprema površine, nanošenje ljepila i sastavljanje spoja.

Izbor ljepila na prvom mjestu zahtijeva poznavanje svojstava materijala tijela koja se spajaju, osobito njihova poroziteta i karakteristika njihovih površina. Zatim se razmatraju tehnološka svojstva ljepila koja stoje na raspolaganju, osobito način i brzina kvašenja površina, jakost i brzina doseganja kohezijske čvrstoće, specifična adhezija na dodirne površine spoja, primjenljivost u vladajućim tehnološkim uvjetima. Važni su ekonomski činioci izbora ljepila, njegova cijena i specifična potrošnja (potrebna masa po jedinici površine).

Zbog toga je optimiranje u izboru ljepila dosta složeno, a često zahtijeva i kompromisna rješenja ili rješenja s pomoćnim konstrukcijama. Tako se, npr., često povećava specifična adhezija specijalnom obradom dodirnih površina spoja ili primerima (slojevima koji posreduju u spajanju sloja ljepila s površinama). Često vladajući tehnološki uvjeti onemogućuju upotrebu ljepila koje je s gledišta kakvoće pa i cijene proizvoda najpovoljnije. Tako se, npr., u postrojenjima koja nisu primjereno osigurana od eksplozija ne smiju upotrebljavati ljepila koja sadrže zapaljiva otapala, a u postrojenjima bez primjerene ventilacije ljepila koja sadrže hlapljive sastojke štetne po zdravlje.

Priprema površine potrebna je pri lijepljenju većine materijala i zavisi od njihove vrste. Obično je potrebno najprije očistiti dodirne površine spoja, npr. od masti, adherirane prljavštine i proizvoda korozije.

Za odmašćivanje upotrebljavaju se organska otapala i kupke od različitih vodenih otopina. Tako se, npr., dodirne površine dijelova od nerđajućih čelika koje treba zaljepiti najprije tretiraju parama trikloretilena, pa neko vrijeme drže u kupki od vodene otopine natrij-metasilikata, neke površinski aktivne tvari, natrij-pirofosfata i natrij-bikromata.

Za čišćenje od adherirane prljavštine površine se četkaju, obrađuju abrazivima, ili pjeskare. (Time se ujedno povećava hrapavost, tj. površina dodira s ljepilom, pa te operacije dolaze u obzir kad je to povoljno.)

Priprema površine za lijepljenje često obuhvaća i aktiviranje. Na metalnim se površinama to obično postiže kiselim kupkama, koje često djeluju i oksidativno. Oksidacijskim se sredstvima, npr. otopinom natrij-bikromata i sumporne kiseline, aktiviraju i površine dijelova od teflona i polietilena. Površine se polietilena aktiviraju i plamenom. Najsuvremeniji je postupak aktiviranja površina plastičnih masa, naročito njihovih folija, električnim izbijanjem u zraku.

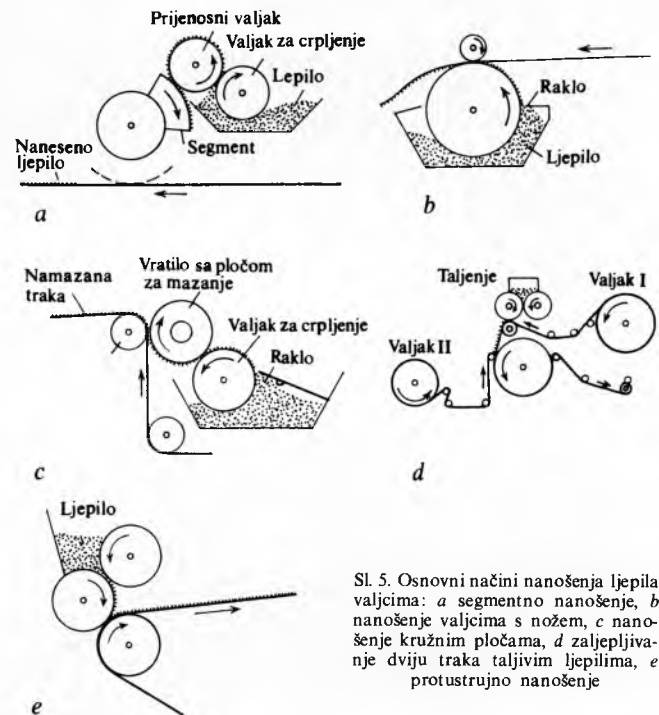
U pripremi se pri lijepljenju drvenih dijelova osobita pažnja poklanja njihovoj vlažnosti. Površine se dijelova od vulkanizi-

rane gume pripremaju za lijepljenje ciklizacijom pomoću sumporne kiseline.

Nanošenje ljepila također obuhvaća niz postupaka. Među ostalim, oni se razlikuju već prema tome kako je potrebno pripremiti ljepilo (da li ga je dovoljno samo homogenizirati, npr. miješanjem kad je jednokomponentno, ili još i proporcionirati komponente kad je dvokomponentno ili višekomponentno), kako treba optimirati debljinu sloja ljepila, da li je proces kontinualan ili nije, da li je sloj ljepila neprekidan ili nije.

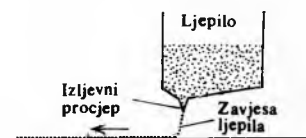
Najjednostavnije je lijepljenje kapljevitim ljepilima pomoću ručnog alata, npr. kistova, četaka, lopatica, noževa (rakla). Nedostatak mu je nejednoličnost debljine slojeva. Jednolični se slojevi kapljevitih ljepila malih viskoziteta mogu dobiti ručnim ličilačkim pištoljima za raspršivanje stlačenim zrakom. Posebni se pištolji (s patronama ljepila, grijalima i stapovima za istiskivanje stlačenim zrakom) upotrebljavaju na nanošenje taljivih ljepila.

Tehnika je nanošenja ljepila valjcima (sl. 5) vrlo razvijena. Pri tom se debljina sloja ljepila regulira noževima, ili razmakom i brzinom vrtnje valjaka, pa se mogu dobiti vrlo tanki i jednolični filmovi. Tom je tehnikom moguće i djelomično pokrivanje površine ljepilom, npr. valjcima sa segmentima (sl. 5a), s kratkim valjcima, odnosno s pločama na vratilu (sl. 5c), a i sljepljivanje dviju traka, čak i taljivim ljepilima (sl. 5d). Ponekad je povoljno i protustrujno lijepljenje valjcima (sl. 5e).



Sl. 5. Osnovni načini nanošenja ljepila valjcima: a) segmentno nanošenje, b) nanošenje valjcima s nožem, c) nanošenje kružnim pločama, d) zaljepljivanje dviju traka taljivim ljepilima, e) protustrujno nanošenje

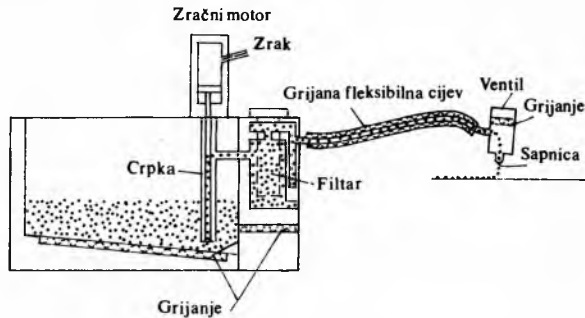
Na ravne se površine ili trake, koje se giblju, ljepilo može nanositi i jednostavnim tehnikom ispuštanja iz posuda s procjepima tzv. *zavjesnim postupkom* (sl. 6). Tim se postupkom mogu nanositi na folije i vrlo viskozna taljiva ljepila.



Sl. 6. Zavjesno nanošenje ljepila

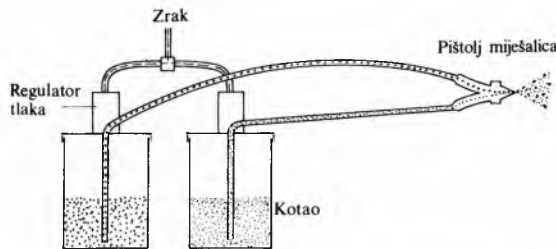
Za nanošenje otopina veziva i disperzijskih ljepila važan je i postupak sa *sapnicama* koje se hrane iz zatvorenih posuda pod utjecajem hidrostatičkog tlaka, ili, češće, stlačenog zraka. Tome je analogan postupak nanošenja taljivih ljepila sapnicama

hranjenim iz otvorenih posuda pomoću visokotlačnih crpki (sl. 7). Pri tom se film ljepila može regulirati otvorom sapnice i tlakom ljepila. Takvim se aparaturama mogu dobiti vrlo fini, pa čak, uz posebnu regulaciju, i intermitentni filmovi i točkasti nanosi.



Sl. 7. Nanošenje taljivih ljepila iz zatvorenih posuda sapnicama hranjenim crpkama

Za nanošenje dvokomponentnih ljepila upotrebljavaju se aparati (sl. 8) koji posebno homogeniziraju komponente (obično propuhavanjem zrakom) i međusobno ih proporcioniraju (pištoljima naročite konstrukcije).



Sl. 8. Jedan od načina nanošenja dvokomponentnog ljepila

Sastavljanje spoja pri lijepljenju obuhvaća niz operacija i više je ili manje složeno, već prema vrsti ljepila i materijala tijela koja se spajaju. U svakom slučaju poslije nanošenja ljepila tijela se moraju fugirati i fiksirati unutar otvorenog vremena, pod tlakom. Za te se svrhe upotrebljavaju preše, tlačni valjci, uređaji za upinjanie.

Za toplinske operacije očvršćivanja ljepila upotrebljavaju se peći s cirkulacijom vrućeg zraka, uređaji za radijacijsko ili kontaktno grijanje (npr. grijanje preše), rjeđe uređaji za mikrovalno ili (za lijepljenje metalnih dijelova) induktivno grijanje. Grijane se preše najviše upotrebljavaju za termičko očvršćivanje polikondenzacijskih ljepila, jer se tako jednostavno osigurava za to potreban tlak. Namjesto toga, termičko se očvršćivanje polikondenzacijskih ljepila može izvoditi u tlačnim posudama, koje se ulazu u peći. Upotreba je mikrovalnog grijanja pri lijepljenju uglavnom ograničena na termičko očvršćivanje ljepila za pečaćenje.

UPOTREBA LJEPILA

Brojne skupine grupiranih ljepila prema njihovoj namjeni ne dopuštaju njihovu iscrpnu klasifikaciju s tog gledišta u ovom članku. Najvažnije među tim skupinama čine knjigoveška, cipelarska i tekstilna ljepila, ljepila za ambalažu, drvo, plastične mase, elastomere, metale, zidne obloge, podove, imitacije krzna i dlakave tlanine, staklo i za građevinarstvo. Zasebne skupine proizvoda prema toj klasifikaciji čine mase za ljepljive trake i brtvenje.

Knjigoveška ljepila postaju sve važnija, jer se u posljednje vrijeme postupci uvezivanja knjiga i brošura nitima i žicama sve više zamjenjuju postupcima lijepljenja. (Uvezivanje lijepljenjem ekonomičnije je prije svega zbog toga što olakšava povećanje kapaciteta proizvodnje. Danas već postoje postupci uvezivanja lijepljenjem i do nekoliko stotina knjiga u minuti.) Za

lijepljenje listova knjiga upotrebljavaju se disperzijska ljepila s vezivima od kopolimera vinilacetata kojima je viskozitet modificiran koloidima. Za vrlo velike kapacitete proizvodnje ona moraju očvršnuti pod utjecajem infracrvenog zračenja za 5...10 s. Posebno su značajna taljiva ljepila za lijepljenje hrptova knjiga. Za lijepljenje korica knjiga još se uvijek upotrebljavaju glutinska ljepila.

Cipelarska ljepila danas su prijeko potrebne sirovine za proizvodnju obuće, jer je u toj industriji lijepljenje danas najvažniji način spajanja. Za lijepljenje gornjih dijelova obuće najviše se upotrebljavaju otopine prirodnih i umjetnih kaučuka ili lateksa, disperzije različitih polimera, te škrobna, dekstrinska i ljepila na bazi derivata celuloze. Za kaširanje se u proizvodnji tih dijelova obuće upotrebljavaju i taljiva ljepila na bazi kopolimera etilena i vinilacetata, te na bazi poliamida (npr. za opšivanje).

Za montažu obuće (spajanje gornjih dijelova s tabanicama), izložene najvećim naprezanjima, sve se više upotrebljavaju taljiva ljepila na bazi poliesteru i poliamida. Za spajanje gornjih s donjim dijelovima obuće skoro se isključivo upotrebljavaju otopine poliuretanskih i polikloroprenskih veziva ili njihove disperzije, kao kontaktna ljepila. Poliuretanska se ljepila upotrebljavaju i kao univerzalna ljepila u obućarstvu.

Tekstilna ljepila najviše se upotrebljavaju za spajanje tzv. netkanih materijala s dijelovima gornje odjeće, koji tu služe kao ulošci, te za kemijsko učvršćivanje tih materijala.

Netkani se ulošci spajaju s drugim tekstilnim materijalima tako da se na njih najprije intermitentno (točkasto) nanese termoplastično, obično kopoliamidno, ili polietersko vezivo koje omekšuje na 100...150 °C, pa se oba materijala slijepe frontalnom fiksacijom (v. *Fiksacija tekstila*, TE 5, str. 395).

Za kemijsko se očvršćivanje netkani materijali poprskaju, ili impregniraju ljepilima na bazi poliakrilata, sintetskih kaučuka ili vinilnih polimerizata. Za tehničke proizvode od kojih se traži otpornost prema mastima i otapalima netkani se tekstilni materijali impregniraju otopinama kaučuka na bazi kopolimera stirena i butadiena.

Ljepila za imitacije krzna i dlakave tkanine najčešće su prilagođena suvremenim procesima proizvodnje tih materijala elektrostatičkim operacijama (v. *Elektrostatičke operacije*, TE 5, str. 49). Za tu im svrhu otpor ne smije biti veći od $10^7 \Omega$. Zbog toga se za te operacije upotrebljavaju otopine i disperzije veziva u vodi ili otopine veziva u organskim otapalima kojima su dodane tvari za povećanje vodljivosti.

Ljepila za ambalažu služe za spajanje različitih materijala za ambalažu i za različite operacije ambalažiranja, pa su vrlo raznovrsna.

Tako se za proizvodnju valovite ljepečke skoro isključivo upotrebljavaju suspenzije škroba, koje se klasteriziraju tokom procesa (pri obradi grijanjem nažlijebljenim valjcima).

Za kaširanje papira i ljepečke upotrebljavaju se prava škrobna, dekstrinska i disperzijska ljepila na bazi polivinilacetata. Škrobna ljepila modificirana vodenim staklom služe i za kaširanje papira na aluminijske folije. Za to se također upotrebljavaju i disperzijska ljepila na bazi kopolimera stabilizirana kazeinom ili lateksi kaučukâ. Međutim, za kaširanje papira plastičnim masama najviše se upotrebljavaju otopine poliakrilata i reaktivna poliuretanska ljepila.

Za proizvodnju ljepljivih papirnih etiketa najčešće se upotrebljavaju otopine veziva od kombinacije prirodnih kaučukâ i smola. U posljednje se vrijeme za to upotrebljavaju i taljiva ljepila. Samoljepljive se etikete proizvode pomoću kontaktnih ljepila.

Za etiketiranje staklene ambalaže najviše se upotrebljavaju dekstrinska, škrobna i kazeinska ljepila. Međutim, za etiketiranje plastične ambalaže (obično je ona od polivinilklorida ili polietilena, ponekad i od polistirola) upotrebljavaju se disperzijska ili taljiva ljepila ili njihove kombinacije.

U proizvodnji papirnih vreća i kesica najviše se upotrebljavaju škrobna ljepila, a u proizvodnji sklopljivih kutija ljepila s vezivima od homopolimera ili kopolimera vinilacetata, s malim ili srednjim viskozitetom.

U proizvodnji omotnica za pisma također se upotrebljavaju dekstrinska ljepila, a za automatsko kuvertiranje sve više disperzijska ljepila na bazi polivinilalkohola.

Disperzijska ljepila koja brzo spajaju općenito se mnogo upotrebljavaju za pakiranje na automatima. Često su za to potrebna i taljiva ljepila, a ponekad i njihove kombinacije s disperzijskim ljepilima. Ponekad se pri zatvaranju kartonskih kutija na automatima zaljepljuje i dekstrinskim ljepilima.

U proizvodnji dvoslojnih folija od plastičnih masa za spajanje se upotrebljavaju dvokomponentna ili jednokomponentna poliuretanska ljepila, već prema zahtjevima s obzirom na svojstva proizvoda. Ista se ljepila upotrebljavaju i u proizvodnji vreća od polietilena. Folije od hidrata celuloze lijepe se ljepilima na bazi kopolimera ili homopolimera vinilacetata, već prema tome da li se lakirane ili ne.

Ljepila za drvo, izuzevši lake građevinske ploče, danas su skoro isključivo na bazi umjetnih smola, kako za montažu (konstrukcijsko spajanje) tako i u proizvodnji materijala na bazi drva, kao što su furnirske i stolarske ploče, iverice i vlaknate (v. *Drvo, mehanička prerada*, TE 3, str. 463).

Dvokomponentna disperzijska ljepila na bazi polivinilacetata upotrebljavaju se za visokokvalitetne spojeve drvenih dijelova. Pri tom za aktivne druge komponente služe rezorcinske ili melaminske smole, ili soli (npr. krom-nitrat). Jednokomponentna polivinilacetatna ljepila upotrebljavaju se u unutrašnjoj primjeni, npr. za montažu u proizvodnji namještaja.

Disperzijska ljepila na bazi kopolimera estera akrilne kiseline također se upotrebljavaju u proizvodnji namještaja (za spajanje drvenih dijelova s dekorativnim folijama od krutog polivinilklorida ili polistirena).

Taljiva ljepila na bazi kopolimera etilenvinilacetata ili poli-amida upotrebljavaju se samo za rubne i specijalne montažne spojeve drvenih dijelova, npr. za pomoćne točkaste spojeve, koji služe kao priprema za lijepljenje disperzijskim polivinilacetatnim ljepilima.

Ljepila na bazi karbamidnih smola najviše se upotrebljavaju u proizvodnji furnirskih i stolarskih ploča. Za proizvodnju dekorativnih slojevitih ploča najviše se upotrebljavaju ljepila na bazi melaminskih smola. Ljepila na bazi fenolnih smola također se upotrebljavaju za proizvodnju furnirskih i stolarskih ploča, ali i za veziva u proizvodnji iverica i vlaknata. Nedostaci su im u tome što zahtijevaju očvršćivanje na 130-180 °C, ili upotrebu kiselih očvršćivača, kao što je *p*-toluensulfonska kiselina, koji mogu oštetiti drvo. Za iste su svrhe povoljnija ljepila na bazi miješanih kondenzata rezorcina i fenola. Oni se mogu očvršćivati paraformaldehidom na običnoj temperaturi u neutralnoj sredini. Ona su, međutim, znatno skuplja.

Ljepila za polimere najviše se upotrebljavaju za spajanje materijala od polivinilklorida međusobno i s drugim materijalima. Osim tih, dosta su važna i ljepila za materijale od homopolimera i kopolimera stirena, od polialkena, poli-amida, od nekih polimera armiranih staklom i od nekih smola koje se daju očvršćivati. Materijali od nekih polimera mogu se zaljepljivati i nekim otapalima. Međutim, neki se polimerni materijali uopće ne mogu zaljepljivati.

Prva ljepila za krute materijale od polivinilklorida, tzv. PC ljepila (otopine perkloriranog polivinilklorida u diklormetanu) danas se vrlo malo upotrebljavaju. Za lijepljenje u montaži cijevnih instalacija od tih materijala uglavnom služe tzv. THF ljepila (otopine polivinilklorida u tetrahidrofuranu). Kontaktna ljepila na bazi poliklorbutadiena upotrebljavaju se za spajanje materijala od krutog polivinilklorida na velikim površinama, npr. pri oblaganju metalnih i betonskih rezervoara. Ista se ljepila upotrebljavaju za lijepljenje polivinilkloridne pjene u izolacijskim radovima. Za to se mogu upotrijebiti i disperzijska ljepila na bazi polivinilacetata ili poliakrilata.

Za lijepljenje fleksibilnih materijala od polivinilklorida upotrebljavaju se kontaktna ljepila na bazi nitrilkaučuka, a i neka poliuretanska. Ljepila na bazi polimetakrilata i vinilkopolimera upotrebljavaju se za kontinualno oblaganje metala fleksibilnim polivinilkloridnim folijama.

Za lijepljenje materijala od homopolimera i kopolimera stirena najviše se upotrebljavaju ljepila na bazi polistirena ili

ABS (specijalnih, dvofaznih polimerizata, dobivenih kopolimerizacijom stirena i akrilnitrila u prisutnosti kaučuka), kontaktna i THF ljepila. Poliuretanska ljepila upotrebljavaju se za lijepljenje pjene od tih materijala.

Materijali od polialkena s predaktiviranim površinama mogu se zaljepljivati kontaktnim i taljivim ljepilima te ljepilima na bazi epoksidnih smola i poliuretana (jednokomponentnim i dvokomponentnim). Jednokomponentna i dvokomponentna ljepila na bazi epoksidnih smola i poliuretana mogu se upotrijebiti i za lijepljenje materijala od poliamida (čak i s metalima), od polimetakrilata i od aktiviranih polifluorugljika. Dijelovi od plastičnih masa armirani staklom mogu se lijepiti ljepilima na bazi poliesteru ili termoreaktivnih epoksidnih smola. Spojevi dijelova od ostalih fluorpolimera, koji se izlažu samo malim naprezanjima, mogu se dobiti pomoću kontaktnih ljepila.

Ljepila za elastomere obuhvaćaju (prava) ljepila za vulkaniziranu gumu i (pomoćna) veziva za proizvodnju gumiranih proizvoda vulkanizacijom. Ljepila su za vulkaniziranu gumu kontaktna i reaktivna, a veziva za gumiranje vulkanizacijom obuhvaćaju ona za spajanje različitih smjesa kaučuka međusobno, za gumiranje tkiva i za gumiranje metala.

Kontaktna ljepila na bazi prirodnih i stiren-butadienskih kaučuka upotrebljavaju se za oblaganje velikih površina gumom, npr. rezervoara. Kontaktna ljepila na bazi polikloroprena upotrebljavaju se kao univerzalna ljepila za gumene proizvode.

Od reaktivnih smola za lijepljenje vulkanizirane gume najviše se upotrebljavaju ljepila na bazi epoksidnih i poliuretanskih smola. Ljepila su na bazi epoksidnih smola prikladna za spojeve materijala od polarnih elastomera, npr. nitrilkaučuka, s krutim podlogama. Poliuretanska ljepila prikladna su za spojeve materijala od polarnih elastomera i općenito za spojeve materijala od nepolarnih materijala (npr. prirodnog kaučuka, stiren-butadienskih kaučuka). Za specijalne se spojeve materijala od vulkanizirane gume upotrebljavaju i neka polimerizacijska ljepila.

Veziva za spajanje dijelova od nevulkanizirane gume vulkanizacijom jesu halogenirani polimeri. Tim je vezivima moguće spajati i vulkanizirane s nevulkaniziranim dijelovima od gume.

Veziva za spajanje gume s tkaninama vulkanizacijom izvanredno su važna za proizvodnju pneumatika kotača automobila i tehničkih gumiranih tkanina (naročito traka za transportere). U proizvodnji pneumatika najviše se upotrebljavaju fenolformaldehidni lateksi (za spajanje gume s rejonskim tkaninama) i rezorcinaldehidni lateksi (za spajanje gume s najlonskim i poliesterskim tkaninama). Za spajanje s gumom vulkanizacijom u proizvodnji se gumiranih tkanina one prethodno impregniraju otopinama poliozocijanata.

Od veziva za spajanje gume s metalima još se uvijek upotrebljavaju termoplastični proizvodi reakcija prirodnih i sintetskih kaučuka sa sumporom (u proizvodnji velikih gumiranih valjaka, za oblaganje rezervoara). Od ostalih veziva za spajanje gume s metalima najvažnije su smjese polimera različitih klorbutadiena i brombutadiena.

Ljepila za metale najviše se upotrebljavaju u gradnji zrakoplova. Također su važna i u gradnji vozila, lakih konstrukcija, mostova, općenito u strojogradnji, u elektroindustriji, te kao sredstva za popravke i spajanje metala s drugim materijalima.

Lijepljenje je u gradnji zrakoplova omogućilo proizvodnju potrebnih lakih i čvrstih konstrukcija, kakve je vrlo teško ili nemoguće dobiti drugim operacijama spajanja. Najvažnija ljepila za proizvodnju tih konstrukcija na bazi su epoksidnih smola, te smjesa fenolformaldehidnih i fenolvinilformaldehidnih, ili epoksidnih i poliamidnih smola. Te se konstrukcije sve više upotrebljavaju i u drugim granama preradbe metala.

U gradnji vozila ljepila se sve više upotrebljavaju za dobivanje unutrašnjih učvršćenja krovišta, pokrova i vrata (plastična ulja na bazi polivinilklorida, ljepila na bazi kaučuka), za rubne šavove (također plastična ulja, te ljepila na bazi epoksidnih smola), za kombinirano spajanje lijepljenjem i točkastim zavarivanjem (ljepila na bazi epoksidnih smola). U proizvodnji

konstrukcija za vozila upotrebljavaju se i poliuretanska, disperzijska i kontaktna ljepila.

Ljepila na bazi epoksidnih smola upotrebljavaju se u proizvodnji lakih metalnih konstrukcija za utične spojeve cijevi i drugih šupljih profila. Ona se također upotrebljavaju i za kombinirane spojeve lijepljenjem i vijcima u mostogradnji. Za to se također upotrebljavaju i poliesterska ljepila.

U elektroindustriji sve je važnije lijepljenje ljepilima na bazi epoksidnih smola i cijanakrilata za dobivanje pakiranih proizvoda od limova i fiksiranje sitnih dijelova (npr. feritnih jezgri). Ljepila na bazi epoksidnih smola s elektrovodljivim sastojcima upotrebljavaju se za proizvodnju štampanih krugova.

U strojogradnji sve se više upotrebljavaju ljepila na bazi epoksidnih smola, akrilata i cijanakrilata za proizvodnju kliznih i aksijalnih ležaja, brtvenica. Anaerobna se ljepila na bazi akrilata upotrebljavaju za učvršćivanje vijaka, zupčanika i vratila. Osim za slične konstrukcije, kao u gradnji zrakoplova, u strojogradnji ljepila na bazi epoksidnih i fenolnih smola upotrebljavaju se i za zaljepljivanje kočničkih obloga.

Tim se ljepilima spajaju i dijelovi od aluminija s dijelovima od plastičnih masa i drva (npr. u proizvodnji skija). Pastozna se ljepila na bazi epoksidnih smola, također i na bazi nezasićenih poliesterskih smola, često upotrebljavaju i kao pomagala za popravljanje karoserija, istrošenih metalnih površina i za brtvenje cijevnih vodova.

Ljepila za zidne obloge skoro su uvijek disperzijska ili vodene otopine, jer zidovi skoro uvijek upijaju vodu. Otopine veziva u organskim otapalima upotrebljavaju se samo za oblaganje metalnih zidova.

Za lijepljenje papirnih (također i onih s plastificiranim ili metaliziranim licem) i tekstilnih obloga upotrebljavaju se klasterizirana škrobna ljepila, ljepila na bazi etera škroba, karboksimetilceluloze i metilceluloze.

Za oblaganje zidova metalnim folijama, koje služe za izolaciju od vlage, upotrebljavaju se disperzijska ljepila na bazi poliakrilata ili kopolimera vinilklorida. Pomoću tih ljepila zidovi se mogu oblagati i teškim materijalima od polivinilklorida.

Izolacijske se i ukrasne ploče od poliuretanske i polistirenske pjene i vlakana najčešće zaljepljuju disperzijskim ljepilima na bazi polivinilacetata, poliakrilata, ili stirenbutadienskih kaučuka.

Osim mortom, pastoznim se tiksotropnim ljepilima na bazi poliakrilata i stirenbutadienskih kaučuka zaljepljuju i keramičke pločice na zidove. (Ta ljepila moraju biti tiksotropna da namještene pločice ne klize.)

Sličnim se ljepilima lijepe na zidove i drvene panel-ploče i iverice. Za to se mogu upotrijebiti i kontaktna ljepila.

Podna ljepila obuhvaćaju uglavnom ljepila za linoleum, parkete, tapete, materijale od polivinilklorida, gume i netkanog tekstila.

Najvažnija ljepila za linoleum jesu otopine prirodnih i umjetnih smola ili disperzije polivinilacetata. Danas se i parketi najviše lijepe takvim otopinama i disperzijama.

Za lijepljenje polivinilkloridnih podnih obloga najviše se upotrebljavaju kontaktna ljepila na bazi polikloroprena i disperzijska ljepila na bazi poliakrilata. Vinilazbestni proizvodi lijepe se bitumenskim ljepilima.

Gumene podne obloge za industriju, koje trebaju biti vrlo otporne prema djelovanju vode i kemikalija, zaljepljuju se reaktivnim ljepilima na bazi poliuretana ili smjesa epoksidnih i poliamidnih smola. Slična reaktivna ljepila služe i za oblaganje podova tapetama i netkanim tekstilnim materijalima.

Ljepila za staklo moraju biti vrlo polarna i ne smiju se mnogo kontrahirati očvršćivanjem. Često se od njih traži i visoka transparentija. Te zahtjeve najbolje zadovoljavaju ljepila na bazi epoksidnih smola, polivinilbutirala, polimetakrilata i kopolimera vinilacetata i akrilata. Čvršći se spojevi s tim ljepilima dobivaju ako se staklo prije lijepljenja naliči materijalom bifunkcionalnog karaktera, npr. vinilklorosilanom, metakrilsilanom. Ljepila na bazi siloksanepoksidnih smola upotrebljavaju se za spajanje staklenih proizvoda koji moraju biti postojani pri kuhanju u vodi.

Ljepila za građevinarstvo obuhvaćaju materijale koji se dodaju hidrauličkim vezivima, ljepila za proizvodnju montažnih elemenata i ljepiljive mortove.

Materijali iz prve od tih skupina najviše služe za poboljšavanje prionljivosti novih slojeva betona na već očvršnule i poboljšavanje čvrstoće tih spojeva prema dinamičkim opterećenjima, posebno prema savijanju. Najvažniji od tih materijala praškasti su kopolimeri vinilacetata, akrilata i metakrilata, terpolimeri vinilacetata, vinilklorida i vinillaurata, ili njihove disperzije. Anionske melaminske smole preporučuju se za poboljšanje nekih reoloških svojstava betona. Esteri celuloze dodaju se nekim preparatima na bazi gipsa da im se poboljša prijanjanje i sposobnost zadržavanja vode.

U proizvodnji montažnih elemenata ljepila se najviše upotrebljavaju za sendvič-konstrukcije. Od tih se ljepila traži velika trajnost i, već prema konstrukciji i namjeni proizvoda, propusnost ili nepropusnost za vodu. Najvažnija su među njima ljepila na bazi elastomera i dvokomponentna reaktivna ljepila na bazi epoksidnih smola.

Ljepiljivi se mortovi upotrebljavaju za spajanje montažnih elemenata u gradnji kad je potreban spoj koji brže očvršćuje i spoj veće čvrstoće prema dinamičkim opterećenjima dijelova od betona, kamena, metala i nekih plastičnih masa s novim slojevima betona. To su smjese kapljivitih umjetnih smola koje se dadu očvršćivati, npr. epoksidnih ili nezasićenih poliesterskih s mineralnim sastojcima, najčešće kremenim pijeskom i očvršćivačima.

Ljepila za ljepiljive trake obuhvaćaju razmjerno malo ljepljivih masa, iako su proizvodi koji se dobivaju pomoću njih vrlo raznovrsni i mnogobrojni (npr. različite trake za pakiranje, za pojačanja, zaštitu, označavanje cjevovoda i kabela, izolaciju i fiksiranje električnih vodova). Izuzevši ljepila za trake koje se moraju vlažiti prije upotrebe, veziva su u tima masama uglavnom kaučuci i smole. Ostale sirovine za dobivanje tih masa jesu punila, plastifikatori i otapala.

Od **kaučuka** se za dobivanje ljepljivih masa još uvijek najviše upotrebljavaju prirodni. Njima se često dodaju umjetni kaučuci, kao što su stirenbutadienski, butenizoprenski, poli-butadienski, poliizoprenski, za podupiranje strukture. Međutim, u perspektivi je zamjena tih kaučuka tzv. TR kaučucima, koji se na običnim temperaturama ponašaju kao elastomeri, a na višim kao smole.

Od **smola** za dobivanje ljepljivih masa najviše se upotrebljavaju proizvodi oplemenjivanja kolofonija hidrogenacijom, disproporcioniranjem, dehidrogenacijom, te stabilizacijom glicerolom i polioliima (diglikolom, pentaeritritom). Osim tih, upotrebljavaju se i politerpenske i fenolformaldehidne smole.

Kao punilo za ljepiljive mase najviše se upotrebljava cink-oksidi. On olakšava razmazivanje tih masa i povećava koheziju i čvrstoću njihovih filmova na smicanje. Za olakšanje razmazivanja smanjenjem viskoziteta upotrebljavaju se i kaolin, tinjci i talk, a za povećanje viskoziteta aluminij-hidrat i bazični cink-karbonat.

Najbolji plastifikator za ljepiljive mase jest vunena mast, ali se upotrebljavaju i naftenska i parafinska ulja, pčelinji vosak, vazelin, niskomolekularni umjetni kaučuci i niskomolekularne umjetne smole.

Mase za brtvenje obično se klasiraju na bazi njihova mehanizma očvršćivanja. Prema toj klasifikaciji razlikuju se mase koje očvršćuju pod utjecajem vlage iz zraka, katalize, kemijskog umrežavanja, topline, oksidacije, sušenja na zraku, te mase koje uopće ne očvršćuju (nesušive mase).

Mase koje očvršćuju pod *utjecajem vlage iz zraka* na bazi su polisulfida, polisiloksana ili poliuretana. I mase za brtvenje koje očvršćuju katalizom obično su na bazi polisulfida. Međutim, za razliku od polisulfidnih masa za brtvenje pod utjecajem vlage iz zraka, koje sadrže spore oksidatore (npr. kalcij-peroksid) i aktivatore (npr. barij-peroksid), polisulfidne mase za brtvenje pod *utjecajem katalize* upotrebljavaju se kao dvokomponentni preparati, jer im se oksidacijska sredstva, obično preparati na bazi olovo(IV)-oksida ili mangan(IV)-oksida, smiju dodavati tek neposredno prije upotrebe. U oba je slučaja mehanizam očvršćivanja sličan: peroksidi reagiraju s vlagom iz

zraka, čime nastaje kisik koji onda oksidira krajnje tiolne skupine dviju molekula polisulfida. Time se oslobađa voda i nastaje —S—S— veza među tim molekulama.

Slični se dvokomponentni polisulfidni preparati upotrebljavaju i u kombinacijama s epoksidnim smolama u masama za brtvljenje koje očvršćuju *kemijskim umrežavanjem*. Osim tih polimera, za te se mase upotrebljavaju i veziva na bazi poliuretana.

Mase za brtvenje koje očvršćuju pod *utjecajem topline* obično su na bazi plastičnih ulja, ili bitumena, ili kopolimera etilena i vinilacetata. Prve očvršćuju ireverzibilno, ostale reverzibilno.

Mase za brtvenje koje očvršćuju *oksidacijom* zrakom imaju veziva na bazi sušivih ulja, smjesa tih ulja sa smolama ili alkidnih smola modificiranih uljima. Mehanizam im je očvršćivanja sličan mehanizmu sušenja naliča (v. *Lakovi i boje*) pod utjecajem katalizatora (sikativa).

Mase koje očvršćuju *sušenjem* na zraku (isparivanjem otapala) obično imaju veziva na bazi butilkaučuka i poliizobutenkaučuka. Slična veziva imaju i nesušive mase za brtvenje, ali namjesto otapala sadrže plastifikatore i punila.

Kitovi otporni prema kiselinama obično služe za spajanje lijepljenjem pri oblaganju keramičkim materijalima čeličnih i betonskih spremnika, te podova u industrijskim objektima radi zaštite od agresivnih kemikalija. Neki se od njih upotrebljavaju samostalno, za obloge bez fuga.

Anorganski kitovi otporni prema kiselinama danas su najčešće na bazi kalijskog vodenog stakla, a namjesto silikofluorida, koji su se ranije mnogo upotrebljavali za očvršćivanje tih preparata, najčešće se upotrebljavaju formamid, ili neki fosfati aluminija. Otporni su prema svim kiselinama, osim prema fluorovodičnoj i fosfornoj na višim temperaturama.

Organski kitovi otporni prema kiselinama obuhvaćaju uglavnom preparate na bazi fenolformaldehidnih, furanskih, epoksidnih i nezasićenih poliesterskih smola. Za punila kitova na bazi fenolformaldehidnih i furanskih smola upotrebljavaju se kremenno brašno, barij-sulfat (ili težac), grafit, koks i ugljena prašina. Kremenno se brašno upotrebljava i kao punilo za kitove na bazi epoksidnih i poliesterskih smola. Ponekad se za punila tih kitova upotrebljava i ugljena prašina.

LIT.: S. Buchan, Rubber to metall bonding. Crosby Lockwood & Co, London 1959. — I. Skeist, Handbook of adhesives. Reinhold, New York 1962. — R. Houwink, G. Salomon, Adhesion and adhesives. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1965. — H. Lucke, Kunststoffe und ihre Verklebung. Verlag Brunke Garrels, Hamburg 1967. — A. Damusis, Sealants. Reinhold, New York-Amsterdam-London 1967. — H. Baumann, Leine und Kontaktkleber. Springer, Berlin 1967. — I. I. Bikermann, The science of adhesive joints. Academic Press, New York-London 1968. — M. Michel, Adhäsion und Klebtechnik. Hanser, München 1969. — A. Matig, Metallkleben. Springer, Berlin-Heidelberg 1969. — W. Brockmann, Grundlagen und Stand der Metallklebtechnik. VDI-Verlag, Düsseldorf 1971. — W. M. Ramsey, Epoxy and urethane adhesives. Palmerton Publishing Co. Inc., New York 1971. — T. R. Schliekmann, Metallkleben-Konstruktion und Fertigung in der Praxis. Deutscher Verlag für Schweisstechnik, Düsseldorf 1972. — H. Lucke, Dichtungsmassen-Dichtungsprobleme. Bartelsmann, Berlin 1973. — P. Wahl, Handbuch Tapezierer-Kleben-Spannen. Deutsche Verlagsanstalt, Stuttgart 1974. — R. Hinterwaldner, Acryl- und Metacrylklebstoffe. Hinterwaldner Verlag, München 1975.

S. Zebić Ž. Viličić

LJETOVALIŠTA I ZIMOVALIŠTA, aglomeracije s izrazito turističkim funkcijama u kojima se boravi samo radi odmora i zabave u toku ljetnih i zimskih mjeseci. One se međusobno dopunjuju.

To mogu biti mjesta sa stalnim stanovništvom, čiji se broj u toku turističke sezone može višestruko povećati (od veličine sela do velikih gradova poput Nice ili Rige), ili izgrađene aglomeracije različitih veličina (od grupe od nekoliko hotela do hotelskih naselja s više tisuća kreveta).

Razvoj ljetovališta i zimovališta počinje u drugoj polovici XIX stoljeća kada su postale uobičajene promjene mjesta boravka radi odmora ili zabave. Pojedinci su doduše davno (u Antici) mijenjali svoje boravište, katkada u

ritmu godišnjih doba, ali te individualne migracije (rimski patriciji odlaze ljeti na svoje posjede, plemići na ladanje) ne mogu se smatrati turističkim migracijama. One nisu uzrokovale neke opće privredne ili geografske promjene ili učinke, a motivirane su bile ekonomskim, političkim ili znanstvenim razlozima (nadgledanje imanja, pokreti dvora, geografska istraživanja). U definiciji turizma potrebno je insistirati upravo na slobodnom izboru obavljanja djelatnosti, koja za to vrijeme ne smije biti orijentirana na unosne poslove. Turizam je teritorijalni i neke vrste društveno-privredni oblik zabave, koju je G. Friedmann nazvao trenucima u kojima se čovjek, oslobođen radnih obveza, može prepuštiti slobodno izabranim djelatnostima. Stvaranje i unapređenje komunikacijskih veza i prometnih sredstava masovnog prijevoza omogućili su turističku migraciju u pravom smislu riječi.

Prva faza razvitka turizma može se nazvati paleoturističkom. To je turizam gornjih slojeva i traje neko vrijeme i poslije prvoga svjetskog rata, a znatnije opada tridesetih godina, u vrijeme velike svjetske krize. U tom razdoblju ostvaren je i intenzivni razvitak željeznice i parobroda.

U drugoj polovici XX stoljeća znatno pojeftinjenje transporta omogućilo je razvitak druge faze turizma, turizma širih slojeva, a naglo povećanje broja automobila omogućilo je posve drugi teritorijalni raspored masovnog turizma. Međutim, temeljni uzroci pojave turizma opće znatno su složeniji. Urbanizacija i odvajanje čovjeka od prirode te nezdrava i zagađena klima velikih industrijskih gradova XX stoljeća sigurno su temeljni uzroci želje za promjenom sredine i povratkom prirodi. To dokazuje činjenica da je postotak osoba koje odlaze na odmor izvan mjesta stalnog boravka razmjern s veličinom grada. No, u procesu postupnog omasovljavanja turizma bitni su postupno podizanje životnog standarda i socijalne reforme (skraćenje radnog vremena, plaćeni godišnji odmori, mirovine, popusti na javnim prijevoznim sredstvima, kolektivno organizirani godišnji odmori i tzv. parahotelijski smještaji i kampovi, odmarališta, ferijalni klubovi, logorovanja i sl.).

Raspored turističke izgradnje bio je različit za vrijeme svakog od navedenih razdoblja turizma. U paleoturističkom razdoblju razvijaju se, koncentrirano na pojedinim lokalitetima, turističke aglomeracije, centri ili stacije. Nasuprot tome, u neoturističkom razdoblju zbog masovnosti i transportnih mogućnosti zauzima turistička izgradnja čitave predjele, regije ili pak čitave morske i jezerske obale i riječne doline, bitno utječući, u novije vrijeme, na prirodnu, geografsku, socijalnu, tehničku, ekonomsku i estetsku morfologiju širih regija.

Funkcija. Ljetovališta i zimovališta izrazito su monofunkcionalne aglomeracije. Među njih ne ubrajaju se tzv. sekundarne turističke funkcije koje su zapravo servis turizmu, kao što su npr. koncentracije sjedišta turističkih organizacija, putničkih i turističkih agencija, specijaliziranih škola, sredstava turističkog transporta i sl. Sve te djelatnosti mogu doprinijeti da grad bude žarištem razvoja turizma, ali mu same po sebi ne mogu dati pečat turističkog mjesta. Zbog toga se tek uvjetno može govoriti o sanatorijskim gradovima (Leysin) ili o gradovima hodočašća (Lourdes, Meka, Benares) kao centrima zdravstvenog, odnosno vjerskog turizma. Turistička funkcija mjesta samo tada postoji ako dolazak i boravak posjetilaca ima svoju vlastitu svrhu, te ako ona sačinjava osnovnu djelatnost njena stalnog stanovništva. Dakako, oštro razgraničenje nije uvijek moguće jer razvitak turizma uvjetuju prirodne ljepote, mir, zdrava klima, mogućnost zabave, kulturnohistorijski spomenici, kulinarstvo i vinarstvo, folklor, univerzitetska i umjetnička središta, tehničke realizacije, zanatstvo, kućna radinost, poljoprivredu, trgovina i sl. To ga obilježava više kao društvenu pojavu nego kao privrednu granu. Ipak, osnovna svrha boravka koji nije određen nikakvim radom ostaje osnovicom za funkcionalnu klasifikaciju tih naselja.

Vrste. Turistička se mjesta, prema glavnoj sezoni djelovanja, mogu svrstati u ljetovališta, zimovališta i mjesta ljetne i zimske sezone. Prema svojim osnovnim funkcijama i prema historijskom postanku, dijele se na: termalne i klimatske stacije i turističke centre.

Termalne stacije ili *toplice* prva su turistička mjesta nastala zahvaljujući turističkoj migraciji. Mnoge su posjećivane već u rimsko doba (Varaždinske Toplice, Topusko, Rimske Toplice, Aix-les-Bains, Aix-en-Provence i dr.).

Sve do razvitka željeznice, posjetioci toplica tvorili su (ekonomski i društveno) vrlo usku i privilegiranu manjinu. No krajem XIX stoljeća toplice doživljuju svoju kulminaciju u epohi paleoturizma. Sve poznate ličnosti društvenoga, kulturnoga i političkog života tog vremena odlaze u kupke pa se tu kroji i dobar dio evropske i svjetske politike.

Toplice su u to vrijeme bile zaista prava turistička mjesta jer su mondenost, društveni susreti i rasonoda izrazito dominirali nad zdravstvenim motivima, a sezona je trajala, manje ili više