

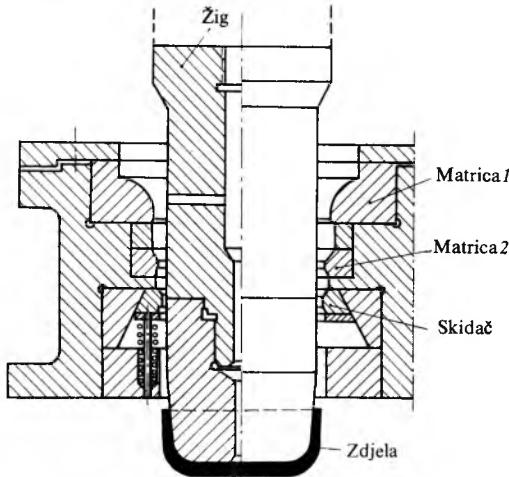
bez tlačnog prstena (sl. 112). Duboka se dna vuku pomoću tlačnog prstena (sl. 113a). Međutim, postoji i poseban alat (sl. 113b) kojim se može uspješno raditi bez tlačnog prstena ako je

$$\frac{100s}{D_0} \geq 1,7 \left(1 - \frac{d}{D_0}\right), \quad (108)$$

gdje je d promjer izvučenog dna.

Dna se vuku obično u topлом stanju na specijalnim vertikalnim hidrauličkim prešama s ugrađenim uređajem za vađenje dna, odnosno za skidanje s kalupa.

Vučenje uz stanjenje stijenke lima. Tim se postupkom proizvode čahure za topovsku i puščanu municiju te slični predmeti s relativno tankom stijenkicom izduženog plastičnog dna. Postupak se sastoji od dubokog vučenja rondele u oblik plitke zdjelice bez upotrebe tlačnog prstena, a zatim se zdjelica provlači kroz više matrica sve manjeg promjera da bi se plastično stanjio i izdužio.

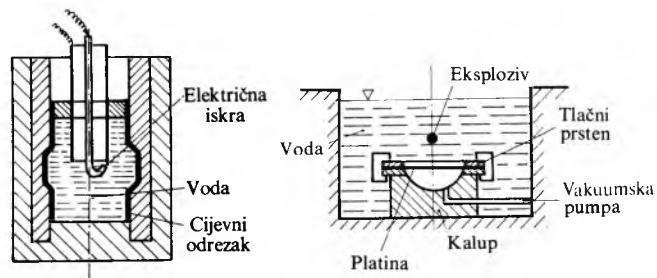


Sl. 114. Alat za vučenje i prvo provlačenje

Alat tandem-konstrukcije (sl. 114) služi za dvije operacije: vučenje rondele u zdjelicu i prvo provlačenje zdjelice. U prvom se vučenju reducira promjer rondele za ~40%. Postupak se izvodi u hladnom stanju, ako to dopuštaju plastična svojstva materijala, kao što su npr. meki čelik sa 0,1% C, mqed sa 67–72% Cu te aluminij Al 99,5. Tokom preoblikovanja materijal lima veoma otvrđne i opadne mu istezljivost, pa ga treba višekratno toplinski omešavati i vraćati u početno istezljivo stanje. Uz toplinsku obradbu površina se lima kemijski ili mehanički čisti od posljedica žarenja. Velika naprezanja u rondeli s debelom stijenkicom mogu uzrokovati već u prvoj operaciji vučenja visoki postotak škarta. Da bi se to izbjeglo, rub se matrice zaoblji u oblik provlačene krivulje (traktrise) ili se pretvara u rondelu fosfatira.

Brzi postupci u proizvodnji duboko vučene robe. Osim običnih postupaka dubokog vučenja upotrebljavaju se i tzv. brzi postupci u kojima se potrebna tlačna sila dobiva na jedan od sljedećih načina: primjenom pogodnog eksploziva, eksplozivnim izgaranjem plinske smjese, djelovanjem visokonaponske električne iskre (tzv. elektrohidraulički postupak) te djelovanjem impulsnog magnetskog polja. Svi ti postupci imaju relativno visoke brzine deformiranja, od 30 do više od 200 m/s. Prednosti su brzih postupaka: jednostavnija i jeftinija konstrukcija alata, jer nema tlačnih žigova, preše su nepotrebne pa je tlak odmah od početka jednak po čitavoj površini platine, što je osobito pogodno za proizvodnju limenih otpresaka velikih dimenzija kao što su dna, cilindrične posude s istaknutim cijevnim priključcima, velike rebraste stijenke avionskog trupa, trbušasti cijevni otpresci itd.

Elektrohidrauličkim (sl. 115) i eksplozivskim postupcima prenosi se djelovanje visokonaponskog izvora na platino posredno preko nekog medija, npr. vode. Praktički je najjednostavniji postupak dubokog vučenja pomoću nekog eksploziva (sl. 116).



Sl. 115. Oblikovanje prstenastog proširenja na cijevnom odresku pomoću električne iskre

Sl. 116. Uređaj za duboko vučenje platine pomoću eksploziva

Prve ideje o primjeni eksploziva potječu još iz prošlog stoljeća, a prvi patent podijeljen je u Engleskoj god. 1898. Stupanj iskoristivosti energije eksploziva u postupcima plastičnog preoblikovanja iznosi 15–20%.

LIT.: E. Siebel, Die Formgebung im bildsamen Zustand. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1932. — G. Sachs, O. Hoffman, Introducion to the Theory of Plasticity for Engineers. Mc Graw-Hill Co., New York 1933. — A. Geleji, Walzwerks- und Schmiedemaschinen. VEB Verlag Technik, Berlin 1955. — A. N. Bruchanov, A. W. Rebelski, Gesenkschmieden und Warmpressen. VEB Verlag Technik, Berlin 1955. — И. П. Перши, Теория волочения. Металлургиздат, Москва 1957. — А. И. Зеликов, Lehrbuch der Walzwerksbau. VEB Verlag Technik, Berlin 1957. — K. Lange, Gesenkschmieden von Stahl. Springer Verlag, Berlin 1958. — Е. П. Униксов, Инженерная теория пластичности. Машиз, Москва 1959. — С. Е. Pearson, R. N. Perkins, The Extrusion of Metals. Chapman and Hall, London 1960. — W. Johnson, P. B. Mellor, Plasticity for Mechanical Engineers. Van Nostrand Co., London 1961. — H. Mäkelt, Die mechanischen Pressen. Hanser Verlag, München 1961. — W. D. Franz, Das Kaltbiegen von Rohren. Springer Verlag, Berlin 1961. — Z. Wusatowski, Grundlagen des Walzens. Verlag Grundstoffindustrie, Leipzig 1963. — А. И. Целиков, Основы теории прокатки. Металлургия, Москва 1965. — E. C. Larke, The Rolling of Strip, Sheet and Plate. Chapman and Hall, London 1967. — M. W. Storožev, E. A. Popov, Grundlagen der Umformtechnik. VEB Verlag Technik, Berlin 1968. — O. Kinzle, Mechanische Umformung. Springer Verlag, Berlin 1968. — G. Rowe, An Introduction to the Principles of Metalworking. E. Arnold Ltd., London 1968. — B. Musafia, Obrada metala plastičnom deformacijom. Svetlost, Sarajevo 1970. — А. И. Целиков, А. И. Гринков, Теория прокатки. Металлургия, Москва 1970. — K. Lange, Lehrbuch der Umformtechnik. Springer Verlag, Berlin 1972. — А. Н. Брюханов, Конка и объемная штамповка. Машиностроение, Москва 1975. — J. Hribar, Plastična obrada metala. Sveučilišna naklada Liber, Zagreb 1975.

J. Hribar

PLASTIFIKATORI (omešavala), organske tvari koje se dodaju polimernim materijalima da poboljšaju neka njihova fizikalna ili kemijska svojstva, u prvom redu fleksibilnost, elastičnost i rastezljivost. Plastifikatori se polimernim materijalima primješavaju u toku njihove proizvodnje, ali se mogu dodavati i već gotovim, tvrdim i krhkim proizvodima. Poboljšanje svojstava polimernih materijala dodavanjem plastifikatora, u toku proizvodnje ili kasnije, naziva se *plastifikacijom* (omešavanjem).

Plastifikatori se najviše upotrebljavaju za omekšavanje prerađevina poli(vinil-klorida), te naliči i ljepila koji nakon sušenja tvore tanke površinske slojeve (filmove). Oni ponekad služe i za omekšavanje polimernih materijala na osnovi drugih termoplasta, a samo rijetko i za druge vrste umjetnih makromolekularnih tvari.

Omekšavanje dodavanjem plastifikatora trebalo bi se, strogo uteži, nazivati vanjskom plastifikacijom, jer ga valja razlikovati od unutrašnje plastifikacije, kojom se izravno dobivaju dovoljno fleksibilni polimerni materijali iz svojih temeljnih monomera kopolimerizacijom s drugim prikladnim monomerima kao nosicima fleksibilnosti.

U širem smislu, što se ne razmatra u ovom članku, plastifikacija obuhvaća i neke anorganske procese. Tako se, npr., vodom plastificira glina u lončarstvu, vapnom se poboljšava preradljivost cementa i sl.

Primitivna plastifikacija primjenjivala se već u pretpovijesti u preradbi koža životinjskim mastima i uljima. Razvoj je suvremenih plastifikatora počeo kad su se lakovi, s vezivima od pretvrđih smola, počeli modificirati sušivim uljem s plastifikatorskim djelovanjem da bi se dobili dovoljno fleksibilni namazi. U to su se doba, naime, plastični proizvodi dobivali izradbom slojeva od sušivog materijala. Novi se sloj nanosio na osušeni prethodni sloj, a nakon posljednjeg sloja proizvod se mehanički obradivao.

Prvi masivni plastični proizvodi dobiveni postupcima koji se ubrajaju u tehniku proizvodnje polimernih materijala (neki proizvodi na osnovi šekala i prikladnih punila) počeli su se izradivati šezdesetih godina prošlog stoljeća. Približno su istodobno J. i I. Hyatt patentirali postupak oblikovanja u kalupima predmeta na osnovi celuloznog nitrata koji se plastificira kamforom. Tako dobiveni plastifikatori nazvan je *celuloid*. Zbog nedostatka kamfora od 1912. godine celuloid se proizvodi plastifikacijom celuloznog nitrata trifenilfosfatom.

Poslije su se za plastifikatore počeli upotrebljavati i drugi esteri fosforne kiseline, među njima i trikrezilfosfat. Početkom dvadesetih godina našeg stoljeća kao plastifikatori upotrebljavaju se organski ftalati. Danas najvažniji plastifikator, di-(2-ethylheksil)-ftatal (u daljem tekstu diftatal), patentiran je tek 1933. godine.

Nagli razvoj proizvodnje i primjene plastifikatora tridesetih godina našeg stoljeća omogućila je u prvom redu komercijalizacija plastifikata poli(vinil-klorida), zatim poli(vinil-acetata), acetata celuloze, etileceluloze. Razvoj je plastifikatora za vrijeme drugoga svjetskog rata bio uvjetovan zamjenom kaučuka drugim sirovinama. Zbog toga je broj raspoloživih plastifikatora porastao od 56 u 1934. na 150 u 1943. godini.

Poslije drugog svjetskog rata na razvoj je proizvodnje plastifikatora najviše utjecala mogućnost preradbe poli(vinil-klorida). Danas postoji vrlo mnogo plastifikatora, ali se samo malo njih upotrebljava u većim količinama.

PLASTIFIKACIJA

Obično se plastificiraju makromolekularni materijali s lančanim molekulama koje imaju polarne skupine. Pri tom se plastifikator ponaša slično kao što se otapalo (v. *Otapala*) ponaša prema tvari koju otapa, kad je količina te tvari velika u usporedbi s količinom otapala, pa njegovim djelovanjem još ne nastaje kapljivanje otopina. Masa makromolekularnog materijala plastifikacijom najprije bubri i zatim prelazi u neku vrstu gela, pa se taj proces naziva *i geliranjem*. Učinak plastifikacije može se promatrati i kao rahljenje strukture lančanih molekula, što se očituje mešanjem čvrstog sustava i lakšim međusobnim posmikom tih molekula. Međutim, plastifikaciju prate i promjene drugih svojstava sustava.

Trajanje fleksibilnosti plastifikata u uskoj je vezi s pokretljivošću plastifikatora u njemu. Gubitak tog svojstva naziva se *starenjem plastifikata*.

Opća teorija plastifikacije zasniva se na spomenutim učincima, pa obuhvaća teoriju podmazivanja i teoriju geliranja.

U prvoj se teoriji otpor makromolekularnih materijala deformaciji (njihova krutost) promatra kao posljedica trenja među makromolekulama, a plastifikator kao sredstvo za njegovo smanjivanje, tj. za unutrašnje podmazivanje.

Teorija je geliranja dobro primjenljiva na plastifikaciju amorsnih područja, odnosno područja nesavršenosti djelomično kristalnih makromolekularnih materijala. Velika krutost i krhkost makromolekularnih tvari tumači se sačastom strukturu s malim dimenzijama stanica, tj. strukturu s velikom povezanošću polimernih lanaca, dok je mala krutost gela posljedica razmaknutosti i slabe povezanosti lanaca. Zbog toga neplasticificirani kruti makromolekularni materijali ne mogu smjesti reagirati na pokušaj deformiranja gibanjem unutar svoje mase jer im je elastičnost malena, dok se makromolekularni materijali s velikim udaljenostima veza među molekulama lako savijaju i bez plastifikacije.

Postupci plastifikacije obuhvaćaju vruće i suho sjedinjavanje te pastiranje i otapanje. Za izbor među tim postupcima mjerodavna je vrsta konačnih proizvoda i njihova namjena.

Plastifikacija vrućim sjedinjavanjem obuhvaća miješanje komponenata i vruće gnjetenje smjese (npr. u preradbi poli(vinil-klorida), na 150–170 °C). Dobiveni se plastifikati odmah preraduju ili granuliraju pa se prerađuju kasnije.

Plastifikacija suhim sjedinjavanjem zapravo je samo miješanje specijalnih vrsta poli(vinil-kloridnog) praha s malim količinama plastifikatora. Dobivene smjese, malo različite od poli(vinil-klorida), mogu se dugo skladištiti.

Plastifikacija pastiranjem također se primjenjuje u preradbi specijalnih vrsta poli(vinil-klorida). Pri tom se poli(vinil-klorid) polako solvatira plastifikatorom na temperaturi okoliša u disperzije nazvane *plastisolima*, od kojih se zagrijavanjem dobivaju

plastifikati. Da bi se povećala preradljivost, često se od plastisola najprije dobivaju tzv. *organosoli* pomoću prikladnih otapala. Postupak je prikladan za oblaganje tkanina i metala, te za lijevanje. Za neke se svrhe, npr. oblaganje podova specijalnim plastifikatorima, dobivaju plastisoli koji prelaze u želatinaste mase, tzv. *plastigele*.

Plastifikacija otapanjem obuhvaća dobivanje otopine makromolekularnog materijala, miješanje otopine s plastifikatorom i dobivanje plastifikata isparivanjem otapala. To je najskupljiji postupak plastifikacije, pa mu je primjena ograničena na proizvodnju naliča i ličenja, te dobivanje nekih proizvoda lijevanjem.

Fizikalni učinci plastifikacije

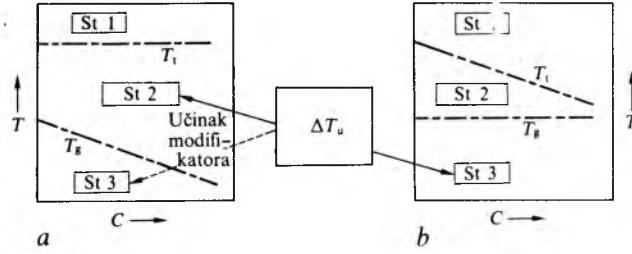
Intenzivnost fizikalnih učinaka plastifikacije (u prvom redu omekšanje, povećanje fleksibilnosti, rastezljivosti i dielektričnih gubitaka, smanjenje modula elastičnosti i čvrstoće) najviše je ovisna o koncentraciji plastifikatora u plastifikatu. Učinci se izrazito pojavljuju tek kad je dostignuta tzv. *granična koncentracija plastifikatora* (npr. za poli(vinil-klorid) ~15%).

Fleksibilizacijski učinci plastifikacije. Općenito se s povećanjem udjela plastifikatora područje temperature u kojemu se elastičnost plastifikata naglo mijenja pomiče prema nižim temperaturama. To je područje *staklastog prijelaza*, a karakteristična temperatura tog područja naziva se *staklištem* (temperaturom staklastog prijelaza, temperaturom omekšavanja, T_g). Većina plastifikatora to područje i proširuje.

Razlike fleksibilizacijskih učinaka pojedinih plastifikatora važne su za dobivanje i upotrebu plastifikata. Tako je staklište plastifikata od poli(vinil-klorida) s masenim udjelom 20% di-(2-ethylheksil)-ftalata u području temperature okoliša, pa su oni prikladni za izradbu fleksibilnih proizvoda (npr. fleksibilnih cijevi), a staklište plastifikata od poli(vinil-klorida) s masenim udjelom 20% trikrezilfosfata iznad tih temperatura, pa su oni prikladni za proizvode koji moraju imati stabilan oblik.

Osim o koncentraciji plastifikatora i temperaturi, fleksibilnost plastifikata ovisi još i o trajanju i vrsti opterećenja. Što se brže plastifikati deformiraju, ponašaju se sve više kao kruti materijali.

Treba razlikovati plastifikaciju za poboljšavanje preradljivosti od plastifikacije za proizvodnju konačnih proizvoda. Tako se (sl. 1) učinak plastifikacije za poboljšanje preradljivosti pojavljuje kao sniženje temperature procesiranja bez promjene gornje temperaturne granice upotrebljivosti plastifikata (T_g), što je suprotno već spomenutom širenju područja staklastog prijelaza. Obrnuto, u skladu s tim širenjem, potrebeni je učinak plastifikacije za proizvodnju konačnih proizvoda sniženje donje temperaturne granice upotrebljivosti plastifikata (T_g) bez sniženja temperature taljenja.

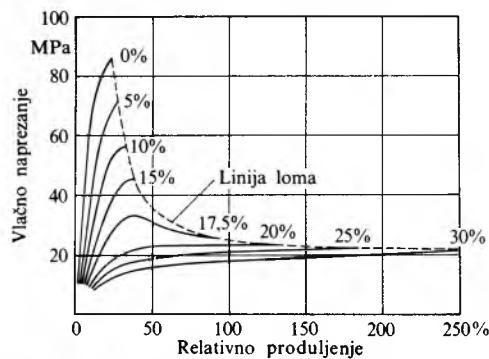


Sl. 1. Shema idealiziranog reagiranja visokomolekularnih materijala na plastifikaciju: a za proizvodnju konačnih proizvoda i b u svrhu poboljšanja preradljivosti. T temperatura, C koncentracija plastifikatora u sustavu, T_g temperatura staklastog prijelaza, T_t temperatura taljenja, St 1 kapljivo stanje, St 2 stanje slično gumi, St 3 kruto stanje, ΔT_u područje temperatura upotrebe konačnog proizvoda

Plastifikacija za poboljšanje preradljivosti bolje se tumači pomoću teorije podmazivanja, a plastifikacija za proizvodnju konačnih proizvoda pomoću teorije geliranja. Te se razlike postižu ne samo različitim udjelima plastifikatora u sustavu nego i zbog toga što su neki plastifikatori povoljniji za jednu, a neki za drugu svrhu. Općenito se pri plastifikaciji za

poboljšanje preradljivosti najbolji rezultati postižu kad se nakon obavljene funkcije plastifikatori mogu ukloniti iz sustava.

Učinci plastifikacije na ponašanje sustava pri istezanju. Tvrdi makromolekularni materijali često su krhki poput stakla, ali plastifikati koji se od njih dobivaju mogu biti vrlo rastezljivi. Krivulje koje prikazuju ovisnost naprezanja pri rastezanju plastifikata o relativnom prodljenju (sl. 2) sve su više položene što je veći udjel plastifikatora. Strme krivulje s naglim prekidom (kidanje materijala) pripadaju krhkim, a razvučene i položene, bez maksimuma, plastično rastezljivim materijalima. Kad je dostignuto neko rastezanje materijala, lanci njihovih makromolekula postaju paralelni, pa lakše klize jedni po drugima. Tada se naprezanje počinje smanjivati usprkos daljem rastezanju.



Sl. 2. Ovisnost vlačnog naprezanja o relativnom prodljenju plastifikata od poli(vinil-klorida) s različitim koncentracijama di-(2-etylheksil)-statala na temperaturi od 20 °C

Dielektrični učinci plastifikacije. Temperaturno područje u kojemu se naglo mijenja dielektrična konstanta i koeficijent dielektričnih gubitaka plastifikata (v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 74 i 75) pomiče se s porastom udjela plastifikatora prema nižim temperaturama. U tome postoji velika sličnost s fleksibilizacijskim učincima plastifikacije, pa se već opisane razlike učinaka na temperaturu i širenje staklastog prijelaza plastifikata s različitim plastifikatorima odsljekavaju promjenama njihovih dielektričnih svojstava. To je posljedica sila što u električnom polju djeluju na polare skupine molekula i pokretljivosti molekula plastifikata. Ta je pojava to izrazitija što je jači polarni karakter njegove tvari i što su njegove molekule pokretljivije, a to se postiže većim sadržajem plastifikatora. Zbog te sličnosti fleksibilizacijski se učinci plastifikacije mogu dovoljno točno mjeriti električnim metodama.

Pokazana povezanost mehaničkih i dielektričnih svojstava nije povoljna u nekim oblastima primjene. Tako, npr., u proizvodnji električnih kabela s izolacijom od plastifikata poli(vinil-klorida) nije povoljno što se pomicanjem temperature staklastog prijelaza u područje radnih temperatura prelazi u područje maksimalnih dielektričnih gubitaka pri pogonskoj frekvenciji.

Kemijski učinci plastifikacije

Od kemijskih utjecaja plastifikatora na makromolekularni materijal važni su oni koji utječu na njegovu postojanost prema djelovanju topline, oksidacije, korozije i svjetlu, te na njegovu gorivost.

Postojanost plastifikata s obzirom na djelovanje topline. Poboljšavanje postojanosti makromolekularnog materijala prema termičkoj degradaciji osobito je važno u preradi poli(vinil-klorida) i upotrebi njegovih plastifikata. Tipični plastifikatori koji to mogu postići jesu epoksidni plastifikatori. Pri tom oni, poput stabilizatora poli(vinil-klorida) na osnovi karboksilata barija, kadmija i cinka, djeluju tako da reagiraju s klorovodikom što nastaje degradacijom.

Neki su plastifikatori, osobito oni sa skupinama koje sadrže tercijarne atome vodika, skloni autooksidaciji, kojom nastaju promotori oksidacijske degradacije (hidroperoksidi). Od proizvoda te degradacije osobito su štetni karbonilni i karbok-

silni spojevi malih molekula, jer oni mogu biti nosioci degradacije makromolekularne tvari, osobito u plastifikatima poli(vinil-klorida). Kad je potrebno, ta se pojava suzbija stabilizatorima ili kombiniranjem tih plastifikatora s drugima.

Postojanost na svjetlu. Najčešće postojanost makromolekularnog materijala u plastifikatu prema svjetlu ovisi o koncentraciji i vrsti plastifikatora. Tako, npr., kad koncentracija plastifikatora u plastifikatu iznosi između 5 i 13%, plastifikator di-(2-etylheksil)-statal pogoršava, a trikrezilfosfat poboljšava postojanost visokomolekularnog materijala s obzirom na djelovanje svjetla. Kad su, međutim, koncentracije veće, prvi plastifikator poboljšava tu postojanost poli(vinil-klorida), dok drugi malo utječe na tu postojanost. I drugi karboksilatni i fosfati esterski plastifikatori imaju slično djelovanje kao već spomenuti plastifikatori. Epoksidni plastifikatori samo posredno poboljšavaju postojanost plastifikata poli(vinil-klorida) prema svjetlu poboljšavajući im postojanost prema toplini.

Gorivost plastifikata dobivenih s karboksilatnim esterskim plastifikatorima može biti samo veća od njihovih makromolekularnih komponenata. Manju gorivost od tih komponenata mogu imati samo plastifikati dobiveni s fosfatom esterskim plastifikatorima.

Postojanost s obzirom na koroziju. Za ponašanje plastifikata prema koroziji u prvom je redu mjerodavna vrsta plastifikatora. Na koroziju najotporniji plastifikati dobivaju se sa fitalnim plastifikatorima.

Pod učinkom plastifikacije na koroziju često se razumijeva i njen učinak na koroziju materijala zaštićenog plastifikatom. Taj je učinak to nepovoljniji što je plastifikat više porozan.

Ostali učinci plastifikacije

Najvažniji biološki učinak plastifikacije na makromolekulare tvari jest učinak na njihovu toksičnost. Za upotrebu plastifikata s obzirom na okoliš važna je i njihova sklonost eksudiranju i širenju plastifikatora u okoliš.

Toksičnost. Budući da su makromolekularne komponente biološki skoro sasvim inertne, toksični plastifikati nastaju samo upotreboom toksičnih plastifikatora. To su krezilfosfatni plastifikatori, pa se oni ne smiju upotrebljavati za dobivanje plastifikata što služe za pakovanje u prehrambenoj industriji. Toksičnost je najvažnijih dikarboksilatnih plastifikatora neznatna. Ipak su zakonski propisi za upotrebu plastifikatora u različitim zemljama različiti.

Eksudati plastifikatora. Ako plastifikati sadrže plastifikatore u koncentracijama većim od vezivih solvatacijom, ili ako plastifikacija nije provedena dokraja, na njihovoj se površini mogu pojavit eksudati plastifikatora već djelovanjem malog nadtlaka (pretlaka). Eksudati se mogu pojaviti na plastifikatima i zbog hidrolize plastifikatora, odnosno miješanja plastifikatora s vodom, pa nastaju proizvodi degradacije, odnosno smjesa koja se slabo podnosi s makromolekularnim komponentom. Slične pojave mogu nastati i zbog djelovanja svjetla na plastifikatore u plastifikatima, osobito kad plastifikatori imaju nezasićene veze u molekulama, pa su skloni fotoaksidaciji i fotopolimerizaciji.

Djelovanje plastifikatora na okoliš. U usporedbi s njihovim makromolekularnim komponentama izmjenljivost je tvari plastifikatora s okolišem mnogo veća. Tako, osobito na višim temperaturama, iz plastifikata mogu isparivati plastifikatori. Te su pojave osobito štetne u plastifikatima namijenjenim upotrebi u dodiru s predmetima što se ne smiju zamagljivati (npr. plastifikatima u dodiru s vjetrobranima motornih vozila). Plastifikati mogu gubiti plastifikatore i ekstrakcijom otapalima s kojima dolaze u dodir. Budući da je to najčešće voda, topljivost je plastifikatora u vodi jedno od najvažnijih njihovih svojstava i osnova je za njihovu klasifikaciju. I migracija plastifikatora u druge sustave može biti velik nedostatak. Tako, npr., migracija plastifikatora iz temeljne mase u površinski sloj lichenih plastifikata ili u sloj ljepila kojim je plastifikat spojen s drugim materijalom može uzrokovati razaranje sloja slična, odnosno spoja.

rida); v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 90), raspoloživ je u dovoljnim količinama i po pristupačnim cijenama. Ostali dioktilftalati, što se zbog sličnih svojstava upotrebljavaju za slične svrhe kao i di-(2-etylheksil)-ftalat, jesu *di-n-oktilftalat* i smjese ftalata s alkoholnim komponentama od različitih alkanol-a iz oktanolnih frakcija hidroformilacijskih sinteza, nazvane *dioktilftalatom*. Međutim, oni su manje ekonomski povoljni plastifikatori.

Kao i dibutilftalati, i dimetoksietilftalat i dibutoksietilftalat važni su plastifikatori za celulozni nitrat. Osim toga, dibutoksietilftalat upotrebljava se i za plastifikaciju poli(vinilklorida), jer se pri tom ponaša slično kao di-(2-etylheksil)-ftalat.

Dicikloheksiftalat (čvrsta tvar; talište 63–65 °C) jest plastifikator za celulozni ester u proizvodima koji podnose više temperature i za modificiranje svojstava plastifikata od drugih plastomera (termoplasta), pa i od poli(vinil-klorida). Smjesa ftalata s alkoholnim komponentama od svih izomera metil-cikloheksanola, što se nazivaju di-(metilcikloheksil)-ftalatom, upotrebljavaju se za dobivanje kvalitetnih plastifikata poli(vinil-klorida).

Adipatni plastifikatori u prvom su redu također diesteri (v. *Karboksilne kiseline*, TE 6, str. 667) s monoalkoholima (tabl.

2), ali su među njima važni i neki spojevi poliesterskog tipa.

Od diesterskih adipatnih plastifikatora najvažniji je *di-(2-etylheksil)-adipat* (dioktiladipat), jer se s njime postiže vrlo dobri rezultati u plastifikaciji poli(vinil-klorida) i celuloznog nitrata.

Adipatni plastifikatori s alkoholnim komponentama od cikloalkanola, odnosno arilalkanola imaju neku važnost u proizvodnji lakova na osnovi celulozognog nitrata, odnosno organskih estera celuloze. Benziloktiladipat ima i neka povoljna svojstva za plastifikate poli(vinil-klorida).

Adipatni plastifikatori poliesterskog tipa u prvom su redu esteri adipinske kiseline s propandiolom i butandiolom. Njihove su relativne molekularne mase 1000-6000, pa imaju veliku viskoznost. Zbog toga imaju izvanredno malu sklonost difuziji u plastifikatorima. Najviše su to plastifikati poli(vinil-klorida), kopolimerizata vinil-klorida, klorkaučuka, te estera celuloze, osim acetata.

Parcijalni esteri adipinske kiseline s alkandioliima imaju manje molekularne mase, pa imaju i manju viskoznost. Najviše se upotrebljavaju za plastifikaciju acetata, propionata i acetobutirata celuloze.

Fosfatni plastifikatori triesteri su fosfatne kiseline (tabl. 3) s alkanolima, kloralkanolima, eteralkanolima, fenolima i arilalkanolima. Među njima su, za razliku od ostalih vrsta plastifikatora, najvažniji fosfati s benzenskim prstenom u alkoholnim komponentama molekula. Specifične su im prednosti mala hlapljivost, retardiranje gorivosti plastifikata, a nedostatak mala postojanost na svjetlu.

Od njih trialkilfosfata za plastifikatore se upotrebljavaju samo *tri-n-butilfosfat* i triizobutilfosfat, najviše za plastifikaciju veziva lakova na osnovi poli(vinil-klorida), kopolimerizata vinil-klorida, klorkaučuka, celuloznog nitrata i alifatskih estera i etera celuloze. Osnovni im je nedostatak razmijerno velika

Tablica 2

Naziv	Vrelište		Gustoća		Podnošljivost (+ + dобра, + djelomična, - nikakva) prema													
					vinilnim polimerima				esterima celuloze				smolama topljivim u					
	Tlak kPa	Temperatura °C	Temperatura °C	g/cm³	poli(vinil-klorid)	kopolimerima vinil-klorida	poli(vinil-acetatu)	poli(vinil-acetatu)	nitritu	acetatu	aceto-propionatu	aceto-butiratu	propionatu	tripropionatu	eterima celuloze	poli-akrilatu	polime-takrilatu	špiritu
Di-(2-ethylheksil)-adipat	~2,7	246...253	20	0,923...0,926	++	++	++	++	++	-	-	-	+	++	+	+	++	++
Dijzoootiladipat	~0,8	220	20	0,928	++	++	++	++	++	-	-	-	+	++	+	+	++	++
Dinoniladipat	~2,7	260...270	20	0,915...0,926	++	++	++	++	++	-	-	-	+	++	+	+	++	++
Diizodecidipat	~0,5	240...244	20	0,910...0,912	+	++	+	++	++	-	-	-	+	++	+	+	++	++
Benzilbutiladipat	~1,4	175...260	20	1,045	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Benzilotiladipat	~1,4	230...260	20	1,0	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Di-(metilcikloheksil)-adipat	~1,6	200...230	15	0,984...1,054	++	++			++	++			-	-	-	-	++	++
Dimetilcikloheksil-metil-adipat	~1,6	200...240	15	0,994...1,104	++	++			++	++			-	-	-	-	++	++

Tablica 3

hlapljivost. Od trioktilftalata neku važnost ima *tri-(2-etylheksil)-fosfat*, najviše za poboljšavanje svojstava veziva lakova na osnovi celuloznog nitrata i dobivanje plastifikata poli(vinil-klorida) i kopolimerizata vinil-klorida.

Zbog negorivosti i netopljivosti u benzinu *tri-(β-kloretil)-fosfat* prikladan je za plastifikaciju veziva lakova na osnovi celuloznog nitrata i alifatskih estera i etera celuloze od kojih se traži mala gorivost i otpornost prema ugljikovodicima.

Difenil-(2-etylheksil)-fosfat najviše se upotrebljava za dobivanje plastifikata od poli(vinil-klorida) koji podnose niske temperature. Najvažniji fosfatni plastifikator je *trikrezilfosfat*. Dobiva se od industrijskih smjesa izomera krezola (v. *Fenoli*, TE 5, str. 394; v. *Katran*, TE 6, str. 738). Povoljna su mu svojstva: teška osapunjivost, slaba hlapljivost, retardiranje gorivosti gorive tvari plastifikata, poboljšavanje postojanosti plastifikata i mala sklonost difuziji. Usprkos tomu što je postojanost dobivenih plastifikata na niskim temperaturama slaba, trikrezilfosfat se dosta upotrebljava, i to najviše u proizvodnji lakova na osnovi celuloznog nitrata i plastifikata poli(vinil-klorida). Slična svojstva ima i *triksilenilfosfat*. *Trifenilfosfat* (čvrsta tvar; talište 46–49 °C) upotrebljava se samo u proizvodnji lakova na osnovi celuloznog nitrata i acetata celuloze. Više se za iste svrhe upotrebljavaju *difenil-krezilfosfat* i *difenil-ksilenilfosfat*.

Plastifikatori od estera masnih i srodnih kiselina. Od neke su važnosti esteri monoalkohola i karboksilnih kiselina koje imaju više od 12 atoma ugljika u lancu molekule, pa dikarboksilati i trikarboksilati tih kiselina s diolima, odnosno triolima.

Donekle važan plastifikator iz prve od tih skupina jest *butilstearat*. Upotrebljava se za poboljšavanje svojstava lakova na osnovi celuloznog nitrata i za povećanje preradljivosti polistirena zajedno s gelirajućim plastifikatorima.

Od karboksilatnih spojeva glikolnog reda najvažniji plastifikatori jesu *trietilenglikol-dietilbutirat*, koji se najviše upotrebljava u proizvodnji lakova na osnovi poli(vinil-butirala) za proizvodnju sigurnosnog stakla, *trietilenglikol-di-(2-etylheksoat)*, koji se upotrebljava u proizvodnji lakova na osnovi celuloznog nitrata, ljeplja i u preradbi poli(vinil-klorida), i donekle *polietilenglikol-di-(2-etylheksoati)*.

Od materijala na osnovi trikarboksilata triola *ricinusovo ulje* najstariji je plastifikator (za celulozni nitrat, najviše u dobivanju elastičnih lakova za kožu, zajedno s drugim plastifikatorima). Za iste svrhe upotrebljavaju se i puhanica ricinusova ulja (v. *Masti i ulja*, TE 7, str. 692), jer su manje sklona eksudiranju iz tankih slojeva. Za slične svrhe upotrebljavaju se i neki acilirani ricinoleati, osobito *metilacetilricinoleat* i *butilacetilricinoleat*.

Sebacatni plastifikatori manje su hlapljivi od adipatnih, a dobiveni su plastifikati postojaniji i na niskim temperaturama i na svjetlu. Podnošljivost im je slična podnošljivosti ftalatnih plastifikatora. Međutim, zbog skupoće upotreba im je ograničena.

Najvažniji sebacatni plastifikatori jesu *dibutilsebacat*, uglavnom kao plastifikator za celulozni nitrat, i *di-(2-etylheksil)-sebacat*, uglavnom kao plastifikator za dobivanje plastifikata poli(vinil-klorida) otpornih na niske temperature.

I među sebacatnim plastifikatorima donekle su važni spojevi poliesterskog tipa. To su viskozne kapljevine s molekularnim masama između 4000–8000. Najviše se upotrebljavaju za dobivanje plastifikata poli(vinil-klorida) koji su otporni prema masnim tvarima.

Plastifikatori od estera oksikiselina i njihovih derivata obuhvaćaju neke glikolate, citrate i oksibenzoate. Među prvima najpoznatijima su plastifikatori *metilftaliglikolat*, *etilftaliglikolat* i *butilftaliglikolat*. Upotrebljavaju se za dobivanje plastifikata acetilceluloze, etilceluloze, kopolimerizata vinilidenklorida i vinil-klorida, te akrilonitrita.

Najpoznatiji citratini plastifikatori jesu *trietilcitrat* i *tributilcitrat*. Najviše se upotrebljavaju za poboljšavanje svojstava lakova na osnovi celuloznog nitrata i acetobutirata celuloze što služe za potrebe prehrambene industrije. Za slične svrhe

upotrebljavaju se i neki citrati s aciliranom oksi-skupinom (acetiltrietilcitrat, acetiltributilcitrat i acetiltrioktilcitrat).

Od estera hidroksibenzojeve kiseline kao plastifikator se upotrebljava uglavnom samo *2-etylheksil-p-hidroksibenzoat* (za plastifikaciju mješovitih poliamida).

Ostali esterski plastifikatori netoplivi u vodi u prvom su redu sulfonatni plastifikatori. Najvažniji su među njima esterifikati smjesa fenola ili krezola i alkilsulfonskih kiselina sa 13–21 atomom ugljika u lancima molekula. Najviše se upotrebljavaju u kombinacijama s dobro gelirajućim plastifikatorima za dobivanje jeftinih plastifikata poli(vinil-klorida) i za poboljšavanje svojstava lakova na osnovi celuloznog nitrata. Kao plastifikatori neku važnost imaju i *p-toluensulfonati fenola*.

Od estera tiobutanske kiseline kao plastifikator praktički je jedino važan *di-(2-etylheksil)-γ, γ-tiodibutirat*, i to najviše za dobivanje plastifikata poli(vinil-klorida) s dobrim mehaničkim svojstvima, postojanim na niskim temperaturama i s povoljnim električnim svojstvima, od kojih se ne traži velika postojanost na svjetlu. Od estera trimelitne kiseline upotrebljava se *trioktilmelitat* za dobivanje plastifikata poli(vinil-klorida) postojanih na višim temperaturama.

Epoksidni plastifikatori esteri su alkilnih alkohola i epoksidiranih masnih kiselina, te epoksidirana biljna ulja (v. *Epoksiidi*, TE 5, str. 349), pa zapravo čine prijelaz između esterskih i neesterskih plastifikatora netopljivih u vodi. Važni su u proizvodnji plastifikata poli(vinil-klorida) vrlo otpornih prema djelovanju topline, s malo metalnih stabilizatora.

Među prvima najvažniji su *metilepoksistearat*, *butilepoksistearat* i *heksilepoksistearat* u preradbi poli(vinil-klorida), kopolimerizata vinil-klorida, klorkaučuka, celuloznog nitrata i etilceluloze. Od drugih najviše se upotrebljavaju *epoksidirana sojina ulja*, u preradbi poli(vinil-klorida), zajedno s dobro gelirajućim plastifikatorima, za poboljšavanje postojanosti proizvoda prema svjetlu i na niskim temperaturama.

Neesterski plastifikatori netoplivi u vodi u prvom su redu proizvodi kloriranja komercijalnih parafina (*klorparafini*), osobito klorparafini u kojima je maseni udjel vezanog klorja 40–50%. Taj se udjel klorja navodi u nazivu plastifikatora, npr. *klorparafin 40*. Služe za ekstendere u preradbi poli(vinil-klorida), kopolimerizata vinil-klorida, klorkaučuka i etera celuloze, zbog svoje velike otpornosti prema kemijskim utjecajima i podnošljivosti s tim makromolekularnim materijalima.

Dosta važni neesterski plastifikatori netoplivi u vodi jesu i neki amidi sulfonskih kiselina, npr. *benzensulfon-N-metilamid*, *benzensulfon-N-butilamid*, smjese *o-toluensulfon-N-etilamida* i *p-toluensulfon-N-etilamida* (najviše za plastifikaciju filmova na osnovi nižih alifatskih estera etilceluloze).

Od ostalih neesterskih plastifikatora netopljivih u vodi neku važnost imaju još *difenilosielitformal* (u preradbi kopolimerizata vinil-klorida, klorkaučuka i etera celuloze, te u proizvodnji nekih uljnih lakova i lakova na osnovi poliuretana, kamfor, 1-metil-2,3-dibenzilbenzen (kao sekundarni plastifikator i ekstender) i neki materijali složenog sastava. Među posljednjima ima nekih polikondenzata, polimerizata i smjesa tioaromatskih spojeva. Tako se, npr., polikondenzati fenolkarbamidne smole modificirane butanolom upotrebljavaju za poboljšavanje svojstava lakova na osnovi celuloznog nitrata, kopolimerizata vinil-klorida i klorkaučuka, a neke poliuretanske smole služe za slične svrhe. Od polimerizatnih plastifikatora neku važnost imaju uljeviti poli(vinil-eterski) materijali (najviše u proizvodnji lakova i ljeplja na osnovi celuloznog nitrata) i neki kopolimerizati akrilonitrila i butadiena (u preradbi poli(vinil-klorida)), a od tioaromatskih spojeva smjese dimetiltianrena i ditolilulfida (u proizvodnji lakova na osnovi celuloznog nitrata, kopolimerizata vinil-klorida i klorkaučuka).

Plastifikatori topljni u vodi

Plastifikatori topljni u vodi u prvom su redu diolni spojevi etilenskog reda (v. *Alkoholi*, TE 1, str. 219). Tako se *etandiol*, *dietilenglikol* i *trietilenglikol* upotrebljavaju za plastifikaciju formalkarbamidnih polikondenzata topljivih u vodi, poli(vinil-alkohola), različitih papira, biljnih ljeplja, želatine i kazeina.

Neki važnost za to imaju i *tetraetilenglikol* i *heksaetilenglikol*. Za slične svrhe upotrebljavaju se i neki diolni spojevi propileneskog reda, osobito *1,2-propandiol* i *dipropilenglikol*, butandioli (*1,3-butandiol* i *1,4-butandiol*), a i neki triolni spojevi, osobito *propantriol* (*glicerol*) i *glicerol-trioksietileter*, ali su manje važni.

Plastifikatori topljivi u vodi još su i neki kapljeviti polimerizatni materijali, osobito poli(vinilmetil-eteri) (za plastifikaciju veziva lakova na osnovi celuloznog nitrata, kopolimerizata vinil-klorida i klorkaučuka, otpornih prema djelovanju benzina), a i neki esteri, kao što su monoacetin i diacetin (za dobivanje lakova na osnovi acetilceluloze i poli(vinil-acetata) za slične svrhe).

UPOTREBA PLASTIFIKATORA

Prema upotrebi plastifikatori se mogu razvrstati u plastifikatore za poli(vinil-klorid), ostale plastomere, duromere, elastomere, naliče, ljepila i ostale proizvode.

Plastifikatori za dobivanje masivnih plastifikata poli(vinil-klorida). Za razliku od plastifikacije drugih makromolekularnih tvari, plastifikacija poli(vinil-klorida) može se provesti s vrlo različitim koncentracijama plastifikatora, pa je moguće proizvesti vrlo mnogo različitih plastifikata s malim razlikama svojstava. Potrošak plastifikatora za dobivanje tih proizvoda veoma

Tablica 4

PLASTIFIKATORI ZA PRERADBУ POLI(VINIL-KLORIDA) I NJIHOVA SPECIFIČNA POTROŠNJA

Skupina proizvoda	Maseni udio plastifikatora u poli(vinil-kloridu) %	Vrsta plastifikatora
Mase otporne na benzin i ulje	40-65	Pretežno samo adipatni i sebacatni plastifikatori, ponekad u kombinaciji s drugim monomernim plastifikatorima postojanim na djelovanje benzina i ulja
Folije	25-55	Najviše di-(2-ethylheksil)-ftalat, dioktilftalat, dinonifftalat, manje alkilsulfonati fenola i o-krezola, a za proizvode otporne prema niskim temperaturama dioktiladipat ili dietilsebacat. Često i kombinacije tih plastifikatora sa sekundarnim plastifikatorima i ekstenдерima
Materijali za podne obloge	vrlo različita	Najčešće teško hlapljivi ftalatni plastifikatori u kombinacijama sa sekundarnim, kloruglikovodčnim plastifikatorima i ekstenderima
Materijal za izolaciju kabela	30-50	Di-(2-ethylheksil)-ftalat i ekvivalentni plastifikatori. Za izolacije otporne prema niskim temperaturama adipatni i sebacatni plastifikatori, a otporne prema toplini di-n-deciftalat, diziodeciftalat, trimeliniti esteri, ponekad zajedno s esterima masnih kiselina
Paste za dobivanje proizvoda zaranjanjem, umjetne kože, obloga	30-100	Di-(2-ethylheksil)-ftalat, dioktilftalat, trikrezilfosfat i slični spori hlapljivi plastifikatori, alkilsulfonati fenola i krezola u kombinacijama s esterima masnih kiselina većih molekularnih masa. Za jefline podne obloge bilo kakav gelirajući plastifikator
Profili	20-80	Kao za podne obloge
Cijevi	50	Ftalatni plastifikatori viših vrednosti, osobito di-(2-ethylheksil)-ftalat. Za cijevi otporne prema djelovanju benzina i ulja plastifikatori kao za mase otporne prema tim medijima. Za plastifikate koji se upotrebljavaju u prehrambenoj industriji plastifikatori su određeni propisima

je velik, ne samo zbog velike proizvodnje nego i zbog velikog udjela plastifikatora u plastifikatima (tabl. 4).

Plastifikatori za dobivanje masivnih plastifikata od drugih plastomerica (termoplasta). Za dobivanje plastifikata od ostalih plastomerica u prvom je redu bitan stupanj kristalčnosti plastifikatora. Tako se i sasvim amorfni termoplasti, npr. polistiren, mogu također vezati s velikim količinama plastifikatora, ali se time dobivaju samo smolaste ili gurnaste tvari, ili viskozne kapljevine. Naprotiv, visokokristalni se plastomeri dadu uspješno plastificirati samo s malim količinama plastifikatora.

Plastifikate poli(vinil-klorida) još uvek, prema važnosti, slijede plastifikati celuloznog nitrata. Osnovni je razlog tome što se visoko talište celuloznog nitrata lako snizuje plastifikacijom, pa je usprkos visokoj kristalčnosti dobro podnošljiv s prikladnim plastifikatorima. Zbog toga se od celuloznog nitrata još uvek proizvodi razmjerno mnogo različitih plastifikata, osobito masa, filmova, obloga, vlakana. Za to se najviše upotrebljava dibutilftalat, dosta dibutilbenzilftalat, a mnogo manje kamfor i trikrezilfosfat.

Dosta su važni i plastifikati drugih derivata celuloze, osobito plastifikati acetata i mješovitih organskih estera celuloze, te plastifikati etilceluloze. Prvi se (najviše mase i filmovi) dobivaju plastifikacijom tih materijala sa 20-30% dimetilftalata, dibutilftalata, dimetilglukolftalata, trifenilfosfata, trikrezilfosfata, trikloretilfosfata, ili kombinacijama tih plastifikatora. Za dobivanje drugih upotrebljavaju se skoro svi važniji plastifikatori, ali najviše dibutilftalat, di-(2-ethylheksil)-ftalat i klordifenil.

Neku važnost, najviše za poboljšavanje preradljivosti, ima i plastifikacija poliamidnih materijala. Tako se poliamidni materijali za proizvodnju vlakana plastificiraju s masenim udjelom 2-5%, a za proizvodnju vrlo fleksibilnih filamenata i obloga i s mnogo većim udjelima nekog polarnog plastifikatora, npr. N-etyl-(o,p)-toluenulfosfonamida.

Za već spomenutu plastifikaciju poli(vinil-butirala) u proizvodnji sigurnosnog stakla, uz trietylenglikoldietilbutirat upotrebljava se i trietylenglikol-di-2-ethylheksaat. Za proizvodnju plastifikata poli(vinil-alkoholnih) materijala otporne prema ugljikovodicima i uljima upotrebljavaju se propantriol i polioli plastifikatori. Za dobivanje lijevanih proizvoda od polimetakrilatnih materijala obično se još plastificira sa di-(2-ethylheksil)-ftalatom (maseni udjel 3-5%).

Plastifikacija polimerizata alkena i njihovih derivata još je u razvoju. Plastificiraju se najviše polipropilenski materijali (esterima alkandikarboksilnih kiselina za poboljšavanje preradljivosti) i izotaktički polistireni (s masenim udjelom 36% dimetilftalata, za dobivanje različitih plastifikata, ali koji nisu otporni na toplinu). Proizvode se i neki plastifikati polifluoretilena osobito klorfluorpolietilenskih materijala (s masenim udjelom do 25% niskomolekularnih, uljevitih fluoretilenskih polimerizatnih plastifikatora).

Plastifikatori za duromere. Plastifikatori se mogu inkorporirati i u duromere, ako se dodaju smjesi komponenata monomera prije očvršćivanja. Najčešće je to interna plastifikacija tzv. reaktivnim plastifikatorima, ali često i vanjska pomoću tzv. nereaktivnih plastifikatora. Od nereaktivnih plastifikatora donekle su važni klorfenili i neki alkilaromatski fosfati (za plastifikaciju fenolformaldehidnih polikondenzata), glikolatni, fosfatni i klorfenilni plastifikatori (za plastifikaciju epoksidnih polikondenzata, s masenim udjelima do 25%). Trikrezilfosfat se upotrebljava za retardiranje gorivosti poliesterskih materijala i sprečavanje skvrčavanja lijevanih melaminskih polikondenzata.

Plastifikatori za elastomere (v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 752) također služe za poboljšavanje preradljivosti. Međutim, zbog skupoće, obično ne dolaze u obzir uobičajeni plastifikatori. Najvažniji nereaktivni plastifikatori za te svrhe jesu prirodne smjese ugljikovodika i njihove jednostavne prerađevine. Iznimno se, npr. u proizvodnji gumenih materijala otpornih na niskim temperaturama, dio tih smjesa zamjenjuje uobičajenim plastifikatorima, najbolje dioktiladipatom, di-(2-ethylheksil)-ftalatom i di-(2-ethylheksil)-sebacatom.

Plastifikatori za naliče. Za vanjsku plastifikaciju veziva naličia upotrebljavaju se isti plastifikatori kao i za dobivanje

masivnih plastifikata umjetnih makromolekularnih tvari, samo što posebni zahtjevi određuju njihov izbor. Obloga dobivena ličenjem mora biti dovoljno čvrsta, tvrda i otporna na grebenje, a ipak dovoljno rastezljiva, te mora imati dovoljno nisko staklište. Da bi se postigla sva ta svojstva, treba tako odabratи plastifikator da se postigne optimum (v. *Lakovi i boje*, TE 7, str. 451).

Vanjskom se plastifikacijom modificiraju ne samo veziva solucijskih naličja (onih što suše samo isparivanjem otapala), nego često i lateksnih naličja (što suše reakcijama za formiranja makromolekularne tvari, pa se obično modificiraju unutrašnjom plastifikacijom). Vanjskom se plastifikacijom modificiraju veziva naličja na osnovi celuloznog nitrata, etera i organskih estera celuloze. Veziva temeljnih naličja na osnovi celuloznog nitrata najprikladnije se plastificiraju dibutilftalatom i benzilftalatom, politure za drvo dimetilglikolftalatom, veziva pokravnih lakova di-(2-etylheksil)-ftalatom i dioktilftalatom. Veziva koja moraju biti vrlo elastična plastificiraju se još i negelirajućim plastifikatorima, osobito ricinusovim uljem i butilstearam, odnosno puhanim ricinusovim uljem.

Za plastifikaciju veziva naličja na osnovi etera celuloze služe ftalatni i fosfatni plastifikatori, npr. di-(2-etylheksil)-ftalat, dibutilftalat, trikrezilfosfat, difenilkrezilfosfat, trikloretilfosfat. Ako se od naličja traži otpornost na alkalije, primjenjuju se neosupnjivi plastifikatori, npr. klordifenili i klorparafini.

Za plastifikaciju veziva naličja na osnovi organskih estera celuloze obično se upotrebljavaju dimetilglikolftalat i različiti fosfatni plastifikatori, a za specijalne svrhe još i drugi, npr. niži trigliceridi, polimerizatni ftalatni plastifikatori, ponekad malo klordifenila i N-alkilata benzensulfonamida ili toluen-sulfonamide, i to obično u kombinacijama.

Veziva naličja na osnovi klorkaučuka i poli(vinil-klorida) plastificiraju se istim plastifikatorima kao i veziva naličja na osnovi celuloznog nitrata.

Najvažniji plastifikatori za veziva naličja na osnovi disperzijskih sustava poli(vinil-acetata) jesu di-(2-etylheksil)-ftalat i trikrezilfosfat, a za veziva špiritnih lakova na osnovi tvrdih smola, u prvom redu ricinusovo ulje i neki polimerizatni materijali (npr. poli(vinil-eterski)).

Plastifikatori za ljepila. Izbor plastifikatora za ljepila (v. *Ljepila*, TE 7, str. 581) ovisi o svojstvima njihovih veziva. Plastifikaciju zahtijevaju poli(vinil-acetatni) materijali, celulozni nitrat i kopolimerizati vinil-klorida. Za plastifikaciju prvih troše se velike količine di-(2-etylheksil)-ftalata i dosta butilbenzilftalata, a za specijalne svrhe i drugi plastifikatori, kao što su dimetil-ftalat (za bolje povezivanje slojeva ljepila), fosfatni plastifikatori i proizvodi kloriranja terpenih materijala (kad treba retardirati gorivost i poboljšati otpornost na toplinu i vlagu), N-etyl-(o,p)-toluensulfonamid (za veziva otporna prema djelovanju masti i za spajanje gume s metalima). Da bi se dobila netoksična veziva ljepila na osnovi poli(vinil-acetata), najprikladnije se plastificira s ftalilglikolatima.

U proizvodnji solucijskih ljepila najviše se plastifikatora troši u proizvodnji univerzalnih ljepila na osnovi celuloznog nitrata. To su uglavnom isti plastifikatori kao i za naliče na istoj osnovi. Za plastifikaciju veziva kontaktnih ljepila služe vrlo različiti plastifikatori, od niskopolarnih mineralnih ulja do visokopolarnih sulfonamida.

Plastifikatori za ostale specijalne sustave. Plastifikatori se upotrebljavaju za modifikaciju svojstava eksploziva (v. *Eksplzivi*, TE 3, str. 528), kapljevitih i čvrstih politura (npr. voskova za drvene podove), brtvića, sustava vode i regenerata celuloze, kao što su folije od hidrata celuloze što služe za pakovanje u prehrambenoj industriji. Za njihovu plastifikaciju najčešće služe poliooli, urea, ponekad i sorbit, a kad se u njima zapakirani proizvodi trebaju čuvati duboko smrznuti, onda 1,2-propilen-glikol, dietilenglikol, trietilenglikol, a i sorbit.

and Solvents. Wiley and Sons, New York 1954. — F. Fritz, Die wichtigsten Lösungs- und Weichmachungsmittel unter Berücksichtigung ihrer Kennzahlen. VEB Vlg. Technik, Berlin 1957. — H. Gnann, W. Sommer, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel. Wissenschaftl. Verlagsges., Stuttgart 1958. — W. M. Müninger, Weichmachungsmittel für Kunststoffe und Lacke. Konradin Verlag R. Kohlhammer, Stuttgart 1959. — K. Thinius, Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher. VEB Deutscher Vlg. für Grundstoffindustrie, Leipzig 1963. — P. F. Bruins, Plasticizers. Technology. Reinhold Publishing Corp., New York 1965. — H. R. Simonds, J. M. Church, Encyclopedia of Basic Materials for Plastics. Reinhold Publishing Corp., New York 1967.

Ž. Uličić

PLATINSKI METALI, elementi druge trijade VIII skupine periodskog sustava: rutenij (Ruthenium, Ru), rodij (Rhodium, Rh) i paladij (Palladium, Pd) te elementi treće trijade iste skupine: osmij (Osmium, Os), iridij (Iridium, Ir) i platina (Platinum, Pt). Ti metali imaju slična fizikalna i kemijska svojstva, a često se u prirodi nalaze zajedno, pa im otuda i skupno ime.

Od platinских metala najširu primjenu imaju platina i paladij. Zbog svoje velike inertnosti platina se gotovo uvijek upotrebljava u elementarnom obliku, uglavnom za izradbu laboratorijskog posuđa i nakita te kao katalizator kemijskih procesa. Paladij najviše služi kao katalizator za hidrogeniranje i u izradbi električnih kontakata za telefonske i druge uređaje. Ostali platiniski metali primjenjuju se najčešće u slitinama s platinom.

Platinu su za izradbu nakita upotrebljavali stari Egipćani, a također južnoamerički Indijanci još prije otkrija Amerike. Međutim, platina je prepoznata kao metal mnogo kasnije. Talijanski filozof i pisnik J. C. Scaliger spominje 1557. godine neki nerastvorljiv metal, koji bi mogao biti platina. Prvi izvještaj o platini napisao je španjolac A. de Ulloa 1748. godine nakon povratka s ekspedicije po Južnoj Americi. U opisima svojih putovanja spominje kako se u rudnicima zlata u Kolumbiji nalazi metal zvan platina. Prvi uzorak platine, koji je kasnije znanstveno ispitana, donio je C. Wood u Englesku 1741. godine. H. T. Scheffer je 1752. godine otkrio da se platina otapa u zlatotopci, a zatim je A. S. Markgraf utvrdio da se platina može iz otopine istaložiti dodatkom amonij-klorida. Oba su ta procesa i danas tehnički vrlo važna.

Istražujući pročišćivanje platine W. H. Wollaston je 1803. godine iz matičnog nakon taloženja platine izolirao paladij i nazvao ga vjerojatno prema asteroidu Pallas koji je otkriven u to vrijeme. Wollaston je 1804. godine izolirao i drugi metal iz platinse rude. Dao mu je ime rodij prema starogrčkom nazivu za ružičast, a na temelju ružičaste boje otopina nekih rođedjivih spojeva.

Godine 1804. S. Tenant je ustanovio da u netopljivom crnom ostatku nakon obrade sirove, nečiste platine u zlatotopci postoje dva elementa. Jednom je dao ime iridij (prema grčkom ūgič iris dugu) zbog različitih boja njegovih soli, a drugom osmij prema starogrčkom nazivu za miris, što se dovodi u vezu s izrazitim mirisom hlapljivog tetraoksida tog elementa.

Ispitujući platinsku rudu s Urala Č. Klaus je 1844. godine otkrio rutenij, a nazvao ga je tako prema Ruteniji, polatinjenom nazivu za Rusiju.

Platinski su metali rijetki. Njihov ukupni udjel u Zemljinoj kori iznosi oko $2 \cdot 10^{-6}\%$. Od toga oko polovicu otpada na paladij, platine ima oko $5 \cdot 10^{-7}\%$, dok svakog od ostalih platiniskih metala ima oko $1 \cdot 10^{-7}\%$.

Platinski se metali pojavljuju u prirodi obično zajedno, najčešće kao pratioci bakrenih i nikalnih sulfidnih ruda u tzv. primarnim nalazištima. Najvažniji takvi izvori platine jesu kanadske i južnoafričke bakar-niklene rude, u kojima su platiniski metali u mineralima vezani najčešće u obliku sulfida ili se pojavljuju kao prirodne slitine. Takvi su minerali, odnosno slitine, kuperit (PtS), laurit (RuS_2), bragit ($\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}, \text{S}$), sperilit (PtAs_2), stibiopaladinit (Pd_3Sb), feroplatica (Fe/Pt), osmiridij (Os/Ir), iridiplatina (Ir/Pt) i drugi. U primarnim nalazištima može se naći i samorodne platine, posebno na Uralu i u Kolumbiji. Trošenjem ležišta primarnih nalazišta prirodnim otplavnjivanjem tekućim vodama skupljaju se platiniski metali zbog svoje velike gustoće na određenim mjestima. To su sekundarna nalazišta, najpoznatija u SSSR i Kolumbiji. U njima se platiniski metali pojavljuju u obliku obogaćenih ruda, minerala ili u samorodnom obliku. Tako se platina nalazi samorodna, s jednim ili više platiniskih metala, sa zlatom, željezom, bakrom i kromom. U sekundarnim nalazištima platina se može naći u obliku finih čeličnosivih ili srebrnastobijelih zrnaca, obično u riječnim