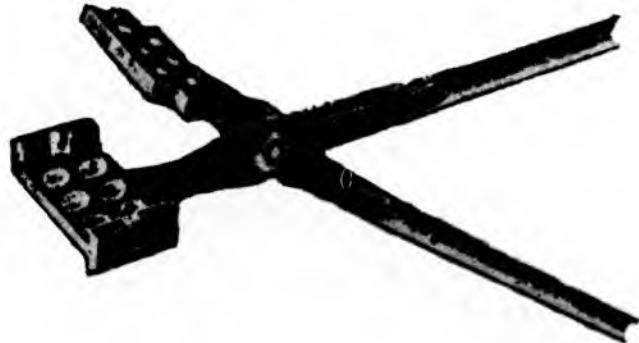


**POLIMERNI MATERIJALI, PRERADBA**, postupci stvaranja oblika prilikom kemijske ili fizikalne tvorbe polimernih materijala (praoblikanje) i postupci promjene oblika polimernih poluproizvoda (preoblikovanje).

Procesi oblikovanja tehnološki su procesi koji zajedno čine preradbeno inženjerstvo. U ovom se članku opisuje preradbeno inženjerstvo plastomera i duromera. Ostali aspekti vezani uz polimere i polimerne materijale opisani su u drugim člancima. Tako su glavni pojmovi i nomenklatura tog područja, te polimeri kao vrsta tvari, navedeni u članku *Polimeri*. Svojstva, vrste i preradba elastomera opisuju se u posebnom članku (v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 742). Industrijski procesi polimerizacije opisuju se u članku *Polimerizacija*, dok se u članku *Polimerni materijali* navode građa, svojstva, tehničke značajke i upotreba najvažnijih plastomera i duromera.

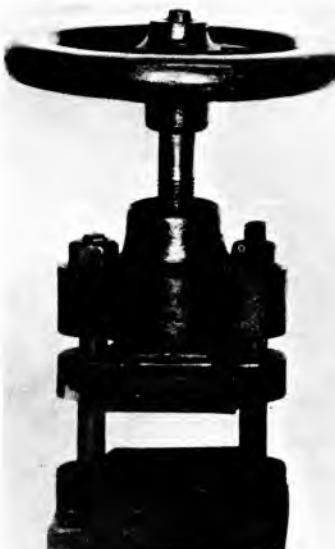
Do pojave prvih sintetičkih polimera postojali su samo prirodni polimeri kakvi su npr. kornačevina, rogovlje ili prirodni elastomeri, odnosno modificirani polimeri, npr. celulozni nitrat pomiješan s kamforom, poznat kao celuloid. Najstariji postupci izradbe polimernih predmeta jesu postupci odvajanjem čestica. Prije godine 1740. radili su se od rogovlja prozorcici za svjetiljke. Rogovlje kuhan u vodi ili kvašeno u alkaličnim otopinama ljušteno je u tanke listove i toplo prešano. Već u XVIII stoljeću prešana je dugmad različita oblike (sl. 1), izrađena od mljevene kravje papkovine. Uskoro su bili u upotrebi kalupi i sa 100 kalupnih šupljina. Gumeni dugmad izrađuju se od 1851., a češljevi se razjemlju i savijajući izrađuju još od 1760. Prva gnjetilica za masticiranje, omešavanje kaučukovih smjesa, potječe iz dvadesetih godina prošlog stoljeća, a kalandar je razvijen 1836.



Sl. 1. Ručni kalup za izradbu dugmadi od rogovlja

Uspješan proces umrežavanja elastomera sumporom, *vulkaniziranje*, potječe iz 1839 (Ch. Goodyear). To je posjepilo i razvoj opreme za preradbu, u prvom redu kalupa i strojeva za izradbu proizvoda od šelaka i gutaperke. Među njima je i klipna istiskivalica, koju je razvio H. Bewley za proizvodnju cijevi. Kabeli se prevlače gutaperkom već 1848. Poprečni kalup za oblaganje kabela plaštem konstruiran je u njemačkoj tvrtki Siemens & Halske 1875. i ostao je u upotrebi sve do danas. Parom zagrijavana preša potječe iz 1860 (sl. 2).

Američka tvrtka Royle 1879. proizvodi prvi pužni ekstruder za elastomere. Amerikanac J. W. Hyatt, čovjek uz kojega je vezana proizvodnja celuloida, izradio je klipni ekstruder i preteču klipnoj ubrizgavalici. Oko 1890. godine



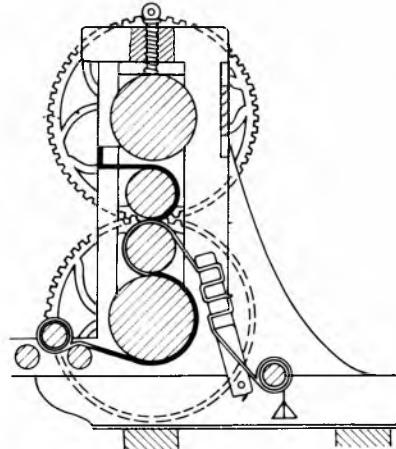
Sl. 2. Vretenasta preša s pločama zagrijavanim parom, sredina XIX stoljeća

proizvodio je i šuplja tijela postupkom koji se može opisati kao kombinacija toplog oblikovanja i puhanja. Francuz E. Hemming st. oko 1900. pronađao je hladno prešanje, što mu omogućuje proizvodnju gramofonskih ploča, a osam godina kasnije uvođe taj postupak za izradbu organskih i anorganskih električnih izolatora.

Prve predgrijalice u pripremi duromera za prešanje upotrebljavale su se već 1915., a najdjeotvorniji postupak predgrijavanja, dielektrični ili visokofrekvenčni, uveden je 1945. Izradba briketa u obliku tableta, tabletiranje, razvijeno je 1922.

*Posredno prešanje* duromera uvođe američki alatničar L. E. Shaw 1926. Prva automatska preša proizvedena je u SAD 1931. Injekcijsko prešanje duromera postaje komercijalno upotrebljiv postupak početkom šezdesetih godina našeg stoljeća. Istiskivanje duromera klipom uspijelo je H. P. Tayloru u SAD još 1912., ali se razvilo kao komercijalni postupak tek nakon 1945.

*Kalandriranje plastomera* razvijeno je tridesetih godina našeg stoljeća u Njemačkoj. Tvrta Hermann Berstorff razvila je 1938. kalandriranje poli(vinil-klorida) temeljeći svoje rješenje na gotovo stoljeće staroj konceptiji kalandriranja elastomera, koje je još 1833. patentirao Amerikanac E. M. Chaffee (sl. 3).



Sl. 3. Patentirani kalandar Edwina Chaffea iz 1833, namijenjen kalandriranju elastomera

Kontinuirano protiskivanje plastomera, *ekstrudiranje*, relativno je novijeg datuma. Polazeći od plastomernog granulata jednopužnim ekstruderima uspijelo je preraditi poli(vinil-klorid) u Njemačkoj oko 1935 (tvrtka Paul Troester), a polistiren oko 1938. Najproširenija skupina plastomera, polietilen, uspiješno se ekstrudiraju od 1951. Ranije su se klipnim istiskivalicama ili pužnim ekstruderima oblagali npr. elastomerni kabeli. Vrlo važna skupina ekstrudera, dvopužni, razvili su se oko 1930. u Italiji (konstruktori R. Colombo i C. Pasquetti).

Osim jednopužnih i dvopužnih ekstrudera razvijene su mnoge varijante ekstrudiranja ili rješenja elemenata dobave, stlačivanja ili istiskivanja. To su, npr., ekstruder Transfermix s intenzivnim mješanjem, planetni ekstruder (niz pužnih vijaka), Werner & Pfleidererova dvopužna gnjetilica, ekstruder s pužnicom (pločom sa spiralnim kanalom koja od ruba potiskuje materijal prema sredini). Na razvoju tog stroja posebno su intenzivno radili Amerikanci B. Maxwell i J. A. Scolora. Vrlo interesantno rješenje na tom području potječe od Izraelca Z. Tadmora. To je procesor Discpack koji umjesto pužnog vijka ima kružne ploče. Jedno od najuspješnijih konstrukcijskih rješenja pužnog vijka dao je švicarski inženjer C. Maillefer, a iz Norveške (1957) potječe užibljena uvlačna zona ekstrudera, koja omogućuje preradbu polietilena ultravisoke molekulne mase.

*Ekstruzijsko i injekcijsko puhanje* jesu postupci za izradbu šupljih tijela, a potječu iz 1938. godine.

*Injekcijsko prešanje* plastomera razvilo se po uzoru na tlačno lijevanje metala. Godine 1872. braća Hyatt konstruiraju stroj za injekcijsko prešanje celuloida. Englez E. L. Gaylord patentira 1904. postupak za injekcijsko prešanje jantara, ali je skupocrt tog materijala onemogućila proširenje postupka.

Suvremeno injekcijsko prešanje započinje oko 1920. patentom Nijemca A. Eichengruna, a komercijalno upotrebljiv stroj konstruirao je H. Buchholz. Bila je to klipna ubrizgavalica, koja je u upotrebi prevladavala sve do šezdesetih godina našeg stoljeća. Da bi se izbjegli nedostaci klipnih ubrizgavalica, uvedeno je 1948. prijelazno rješenje, plastificiranje pužnim vijkom, a ubrizgavanje klipom. Na temelju patentna Nijemca H. Becka iz 1943. uspijeva stručnjacima tvrtke Ankerwerk iz Njemačke na čelu s H. Gollerom proizvesti 1956. prvu jednopužnu ubrizgavalicu, što je danas prevladavajući princip injekcijskog prešanja. Klipne ubrizgavalice održale su se samo za male izratke.

Uz postupak injekcijskog prešanja valja navesti i proizvodnju standardnih kućišta, koju je 1943. uveo I. T. Quarntstrom. Tvrdo kromiranje kalupa potječe iz 1938., a galvanska izradba gnezda iz 1943. godine.

*Rotacijsko kalupljenje*, izradba šupljih tijela rotacijskim nanošenjem plasto-mera na stijenke, razvijeno je 1938. godine.

*Toplo oblikovanje*, promjena oblika plastomernim poluproizvodima vrlo je star postupak. Još su stari Egipćani na taj način oblikovali rogovlje, kornačevinu i papkovinu. Hyattov postupak puhanja zapravo je toplo oblikovanje. Danas je ono vrlo važno za izradbu različitih manjih posuda za pakiranje i pohranjivanje (npr. čašice za jogurt), ali i vrlo velikih proizvoda, većih od  $12 \text{ m}^2$ . Vrlo proširena ljuskasta ambalaža, koja je omogućila pakiranje mnogih proizvoda za potrebe prodavaonica na principu samoposluživanja, izrađuje se toplim oblikovanjem od 1954.

*Vrložno sraščivanje*, prevlačenje predmeta i dijelova plastomernim prahom, potječe iz 1953. godine.

*Staklasti poliesteri* proizvode se od 1938. godine. To je omogućila proizvodnja staklenih vlakana, s kojom se započelo 1930. Brodovi od staklastih poliesteri proizvode se od 1942. Namotavanje (npr. za izradbu cijevi) uvedeno je 1946., a prvi potpuno automatski stroj potječe iz 1953. godine.

*Polimerne pjene* (ekspandirani ili celijasti materijal) počele su se proizvoditi u SAD tijekom drugoga svjetskog rata za potrebe mornarice. Bile su to fenolformaldehidne pjene (General Electric) i polistirenske pjene (Dow Chemical). Polistirenske pjene pronašao je oko 1938. Magnus u Švedskoj. Danas je vrlo proširena proizvodnja poliuretanskih i polistirenskih pjene, i to jednolikog celijastog presjeka, s kompaktnom kožicom, kožuricom (integralne pjene), i pjena sastavljenih od organskih ili anorganskih pokrivenih slojeva i pjenaste jezgre.

**Razvoj preradbe polimernih materijala u Jugoslaviji.** Preradba elastomera započinje dvadesetih godina našeg stoljeća u tvornici u Kranju (danasa Sava). Godine 1931. alatničar J. Čatić izradio je prve kalupe za izravno prešanje duromera za potrebe pogona koji je danas u sklopu tvornice Elektrokontakt u Zagrebu. Godine 1934. i 1935. osnovan je niz manjih tvornica za preradbu polimernih materijala u Novom Sadu i Žemunu. Međutim, snažniji razvoj preradbe u zemlji započinje oko 1955. Danas ima oko 400 registriranih radnih organizacija za preradbu plastike, a u najmanje još toliko pogona plastika se preradije kao sastavni dio proizvodnog programa, koji uključuje i izradbu proizvoda od drugih materijala. Postoje i mnogo samostalnih privrednika. Samo u SR Hrvatskoj preradbi plastike i elastomera bavilo se 1981. godine više od 600 samostalnih privrednika.

Proizvodnja strojeva i opreme za preradbu polimernih materijala započela je u našoj zemlji već tridesetih godina. Od tada je samo Tvornica strojeva u Belišću trajno prisutna kao proizvođač ubrizgalica za injekcijsko prešanje plastomera, a u posljednje vrijeme i duromera, elastomera i dijela dopunske opreme. Preše za duromere i elastomere proizvodi još i tvornica Litostroj te neki drugi proizvođači. Dio opreme za gumašku industriju proizvode preradivači sami. Početkom 1982. proizvedene su prve linije za ekstrudiranje u Tvornici dizelskih motora Brodogradilišta u Splitu. Metalski zavod Tito u Skoplju usvojio je proizvodnju puhalica. Ipak, u preradbi polimernih materijala u Jugoslaviji preteže oprema inozemnog porijekla.

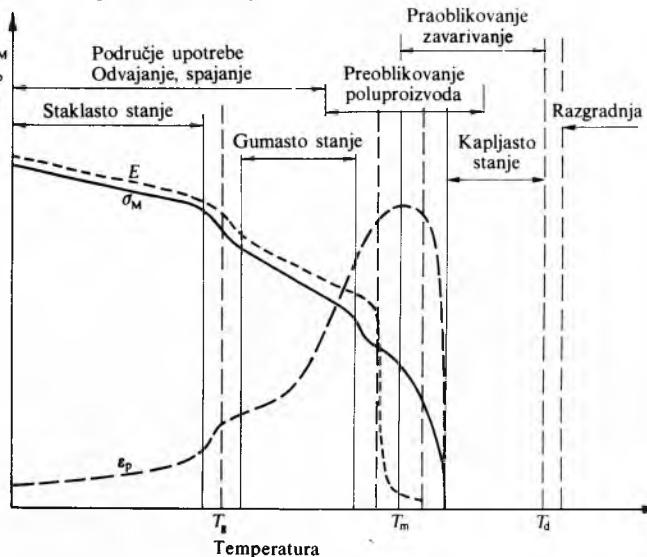
## PRERADBENA SVOJSTVA POLIMERA

Preradba polimernih materijala temelji se na njihovim mehaničkim, toplinskim i reološkim svojstvima. Zbog deformacija, promjene strukture i mogućih kemijskih reakcija svojstva izrata mogu se bitno razlikovati od polaznog polimernog materijala.

**Mehanička svojstva polimera** određuju se brojnim statičkim i dinamičkim ispitivanjima. Najčešće se ispituje rastezanjem. Epruveta se upne u kidalici i mjeri se sila i produljenje, pa se preračunavanjem sile na jedinicu ploštine presjeka određuju naprezanja: granica razvlačenja ( $\sigma_R$ ), rastezna (vlačna) čvrstoća ( $\sigma_M$ ) i prekidno istezanje ( $\sigma_p$ ), dok se u odnosu na početnu duljinu epruvete određuje prekidno (ukupno) istezanje ( $\varepsilon_p$ ). Rastezna je čvrstoća određena omjerom maksimalne sile i ploštine početnog presjeka epruvete. Važno je svojstvo i modul elastičnosti ( $E$ ). Mehanička svojstva materijala ovise o temperaturi i vrsti polimernog materijala (sl. 4 i 5). S povišenjem temperature snižuje se rastezna čvrstoća i modul elastičnosti, dok prekidno istezanje nakon postignutog maksimuma naglo opada. Amorfni polimerni materijali (sl. 4) prelaze s povišenjem temperature iz staklastog (čvrstog) stanja u gumasto i zatim u kapljasto

stanje (v. *Kapljevine*, TE 6, str. 660), dok kristalasti plastomeri (sl. 5) iz staklastog prelaze u plastično, a zatim u kapljasto stanje.

Djelovanjem normalnih i tangencijalnih naprezanja čvrsta polimerna tijela pri manjim naprezanjima ponašaju se kao potpuno elastična, a kad je naprezanje dovoljno veliko, pojavljuju se trajne plastične (ireverzibilne) deformacije. To naprezanje naziva se granicom tečenja.



Sl. 5. Ovisnost rastezne čvrstoće ( $\sigma_M$ ), prekidnog istezanja ( $\varepsilon_p$ ) i modula elastičnosti ( $E$ ) kristalastih plastomera o temperaturi.  $T_g$  staklište,  $T_m$  talište kristalita,  $T_d$  temperatura razgradnje

**Deformacije polimera.** Trenutna deformacija koja nastaje djelovanjem sile kad je već dostignuta granica tečenja sastoji se od energijske elastične, entropijske elastične i plastične deformacije. Među elastičnim deformacijama preteže udio energijske deformacije. Elastična deformacija plastomera i duromera pri trenutnom istezanju manjem od 0,1...1% ima značajke energijske deformacije i temelji se na elastičnosti atoma. Povećanjem naprezanja pojavljuju se reverzibilne promjene razmaka među atomima i opružne sile, pa se deformacijski rad pretvara u potencijalnu energiju. Prestankom opterećenja, zbog djelovanja opružnih sile, energijska elastična deformacija trenutno nestaje. Udio se energijske elastičnosti smanjuje s povišenjem temperature.

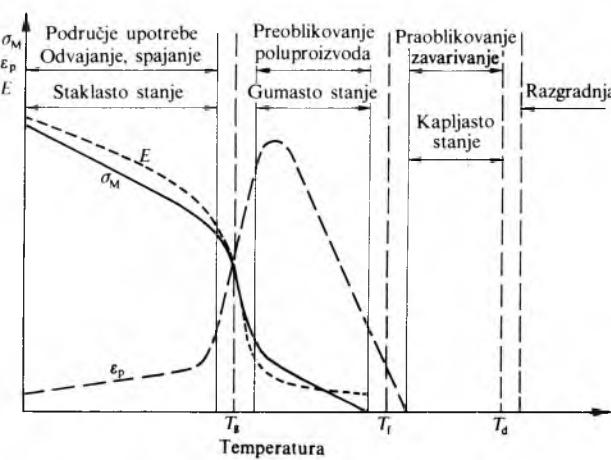
Polimeri zagrijani iznad temperature staklastog prijelaza ili taljenja postaju polimerni kapljevine ili polimerni taline. Tada se polimerni materijali mogu znatno deformirati. Ukupna se deformacija tada sastoji od entropijske elastične i viskozne (viskoelastične) deformacije.

Viskoelastična deformacija ovisi o trajanju djelovanja sile, pa se s trajanjem naprezanja mijenja vrijednost modula elastičnosti. Za razliku od entropijske elastičnosti, koja je povratljiva, viskozna je deformacija nepovratljiva. S porastom temperature povećava se udio viskozne deformacije u ukupnoj deformaciji.

Entropijska elastičnost posebno je svojstvo polimernih materijala. To je svojstvo najprije zapaženo pri rastezanju gumenih traka (odatle i naziv gumasta elastičnost). Zbog entropijske elastičnosti pojavljuju se velike deformacije (i nekoliko stotina postotaka) i promjena strukture s promjenom entropije. To se svojstvo temelji na elastičnim svojstvima molekula, a pojava je povezana s promjenom konformacije polimernih molekula. Da bi isčezla elastična entropijska deformacija, potrebno je stanovito vrijeme, dok elastična energijska deformacija trenutno isčezava.

**Viskoznost polimera.** Tijekom preradbe polimernih kapljevina pojavljuje se rastezno, tlačno i smično tečenje ili njihove kombinacije.

Tečenje se pojavljuje zbog djelovanja naprezanja koja uzrokuju deformacije. Ako brzina deformacije ima konačnu vrijednost, kapljevina se opire smicanju zbog adhezije i umutrašnjih otpora. To je dinamička ili smična viskoznost materijala. Ona je značajka materijala, ovisi o veličini molekula materijala i o tempe-



Sl. 4. Ovisnost rastezne čvrstoće ( $\sigma_M$ ), prekidnog istezanja ( $\varepsilon_p$ ) i modula elastičnosti ( $E$ ) amorfnih plastomera o temperaturi.  $T_g$  staklište,  $T_f$  talište,  $T_d$  temperatura razgradnje

raturi. Međusobna veza između dinamičke viskoznosti  $\eta$ , sмиčne brzine  $\dot{\gamma}$  i sмиčnog naprezanja  $\tau$  određena je izrazom

$$\eta \dot{\gamma} = \tau^k, \quad (1)$$

gdje je  $k$  eksponent tečenja koji ovisi o svojstvima kapljevine. Za dilatantne kapljevine  $k < 1$ , za njutnovske  $k = 1$ , a za struktorno-viskozne kapljevine  $k > 1$ . Polimerni materijali najčešće se ponašaju kao struktorno-viskozne kapljevine. Tako je npr. eksponent tečenja polikarbonata  $k \approx 1$ , polietilena  $k = 1,2 \dots 1,6$ , poli(vinil-klorida)  $k = 2,8$ , a polistirena  $k = 3,6$ .

Dinamička se viskoznost nekih polimera snizuje tijekom vremena. To su, npr., elastomerne smjese punjene čadom. Takve tvari nazivaju se tiksotropnim tvarima. Raste li viskoznost s vremenom, radi se o antitiksotropnim tvarima koje su rijetke među polimernim materijalima.

Najčešće se s povišenjem temperature povećava viskoznost, ali ima polimernih materijala koji imaju i drukčija svojstva. Tako npr. viskoznost polietilena niske gustoće, kao nepolarnog materijala, malo ovisi o temperaturi, dok se viskoznost poli(metil-metakrilata), a posebno etilceluloze, kao izrazito polarnih materijala, znatno smanjuje s porastom temperature, što utječe na njihovu preradljivost.

S povišenjem tlaka raste viskoznost materijala zbog gušćeg slaganja molekula. Utjecaj tlaka dakako ovisi o materijalu, pa je taj utjecaj malen na viskoznost polietilena visoke gustoće, a velik na viskoznost polistirena.

Na dinamičku viskoznost utječu srednja molekulna masa i razdiobe molekulne mase. S povećanjem molekulne mase povećava se viskoznost. Širina razdiobe molekulne mase, koja je jednaka omjeru masenog i brojanog prosjeka relativne molekulne mase, utječe na preradbu polimernih materijala. Tako se npr. proširenjem razdiobe od 3 na 10 produžuje ciklus injekcijskog prešanja za 15%, a znatno snizuje žilavost materijala.

**Rastezno naprezanje i tečenje.** Pri proučavanju tečenja materijala najčešće se promatra djelovanje sмиčnog naprezanja. Jednako je, međutim, važno i rastezno naprezanje koje uzrokuje rasteznu viskoznost, koja je mjerodavna za neke preradbe postupke. Pri velikim deformacijama postoji međusobna ovisnost između sмиčnih i rasteznih naprezanja (Weissenbergov efekt). Zbog povećanja razmaka među česticama djelovanjem razvlačenja materijala pojavljuje se rastezno tečenje, na kojem se temelji razvlačenje polimernih niti.

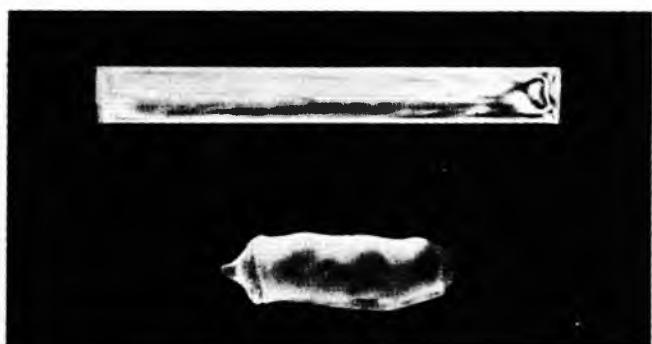
Odnos rastezne ( $\eta_R$ ) i sмиčne viskoznosti ( $\eta_S$ ) ovisi o vrsti rastezne deformacije. Taj odnos za jednoliku rasteznu viskoznost iznosi  $\eta_R = 3\eta_S$ , za jednoliku dvoosnu rasteznu viskoznost  $\eta_R = 6\eta_S$ , a za čistu sмиčnu rasteznu viskoznost  $\eta_R = 4\eta_S$ .

**Pojave pri tečenju polimernih kapljevina.** Tijekom preradbe polimernih materijala nastaju pojave koje utječu na svojstva proizvoda. To su orientacija molekula, prisjećanje prijašnjeg stanja, proširenje mlaza i lom taline.

**Orientacija molekule.** Brzo opterećene molekule ne mogu se trenutno prilagoditi narinutom naprezanju zbog svoje skupčanosti i zahvaćenosti, ali se pri polaganju promjeni opterećenja orientiraju u smjeru djelovanja opterećenja. Orientacija je viša pri nižim temperaturama. Pri dovoljno visokim temperaturama ako ima dovoljno vremena može se razgraditi prisilno orientirano stanje. Tada molekule teže staju najveće vjerojatnosti, najveće entropije i molekule se relaksiraju. Naglim hlađenjem zadržava se orientirano stanje. Tada se svojstva poboljšavaju u smjeru orientiranja, a pogoršavaju okomito na taj smjer. Postizanje orientiranog stanja može biti poželjno (proizvodnja vlakana, proizvodnja polietenskoga crijevnog filma). Vrlo često, međutim, orientirano stanje nije poželjno, jer se obično teži da proizvod ima ujednačena svojstva u svim smjerovima.

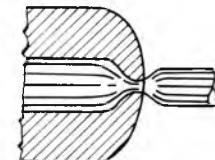
**Prisjećanje prijašnjeg stanja.** Ako se proizvod u orientiranom stanju zagrije, pojavljuje se sniženje orientiranosti. Tako će se npr. štap od polistirena (sl. 6) skupiti i potpuno izgubiti svoj prijašnji oblik nakon polusatnog zagrijavanja pri temperaturi od  $140^\circ\text{C}$ . Polimerna talina prisjeća se svog polaznog stanja, stanja najveće entropije. Prisjetljivost je osobito svojstvo polimernih materijala. Ono se može iskoristiti. Tako se npr. orientirani polietilenski film upotrebljava za pakiranje različitih

predmeta. Takav film u obliku crijeva s uloženim predmetom zagrijava se do temperature pri kojoj se smanjuje orijentiranost molekula. Tada se film steže oko proizvoda, pa odatle i naziv *stezljivi crijevni film*.



Sl. 6. Injekcijski prešani štap od polistirena prije i poslije polusatnog zagrijavanja pri temperaturi od  $140^\circ\text{C}$

**Proširenje mlaza polimernog materijala** posljedica je prisjećanja. Pri ekstrudiraju, naime, mlaz se širi na izlazu iz mlaznice (sl. 7). Mlaz se proširuje jer nije bilo dovoljno vremena za relaksiranje materijala zbog toga što je talina bila vrlo kratko u mlaznici. To se proširenje može smanjiti izborom pogodnih materijala, ekstrudiranjem pri višim temperaturama i smanjenjem brzine ekstrudiranja.



Sl. 7. Proširenje mlaza na izlazu iz mlaznice ekstrudera zbog prisjećanja

**Lom taline** nastaje kao posljedica nemogućnosti prigušenja visokih oscilacija elastične kapljevine kakva je talina polimernih materijala. Pojava loma ovisi o vrsti polimera i tlaku ekstrudiranja (sl. 8). Lom taline očituje se i u trganju vanjskog sloja (sl. 9). Ta pojava može biti i povoljna, npr. kad se traži hrapava površina. Pojava loma taline ovisi i o temperaturi, pa su pri preradbi pri niskim temperaturama češće pojave loma.

**Toplinska svojstva polimera.** Pri preradbi polimera potrebno je poznavati sljedeća toplinska svojstva polimera: toplinsku rastezljivost, toplinsku širljivost, specifični toplinski kapacitet, toplinsku provodnost, specifičnu entalpiju, toplinsku prodornost, temperaturnu provodnost i međusobne veze tlaka, specifičnog volumena i temperature.

**Toplinska rastezljivost** relativna je promjena duljine tijela po jedinici promjene temperature. Ona je definirana izrazom

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \left( \frac{\Delta l}{\Delta T} \right), \quad (2)$$

gdje je  $l_0$  duljina pri temperaturi  $T_0$ , a  $\Delta l$  povećanje duljine uz povišenje temperature za  $\Delta T$ . Toplinska rastezljivost polimernih materijala iznosi  $(5 \dots 23) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

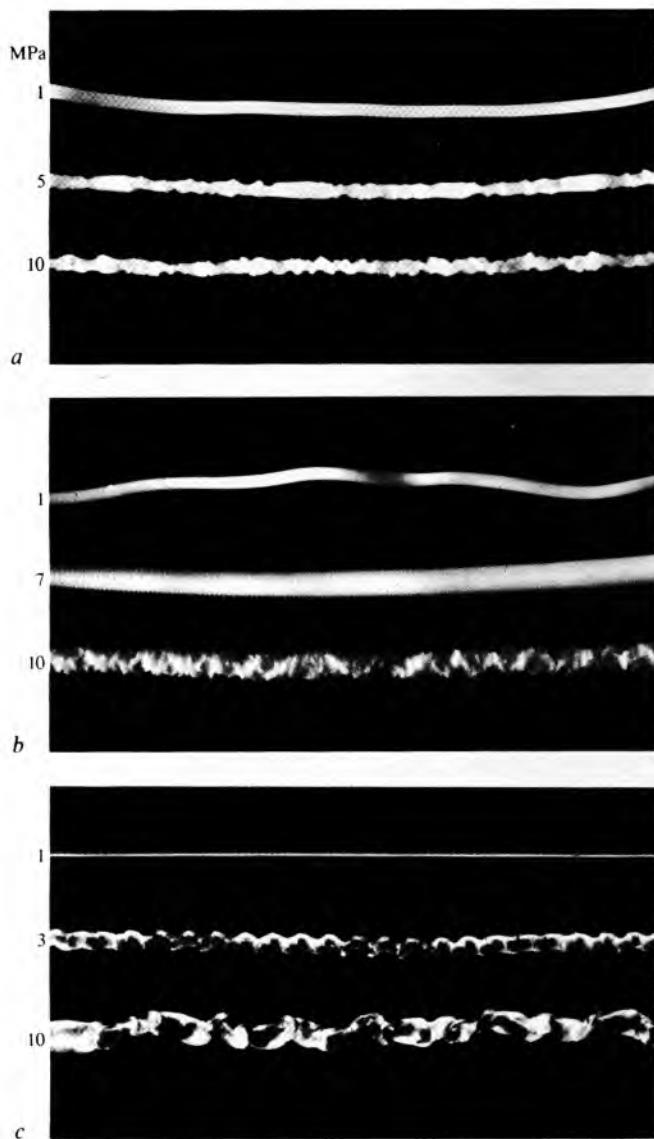
**Toplinska širljivost** relativna je promjena obujma tijela po jedinici promjene temperature, pa je definirana izrazom

$$\gamma = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right), \quad (3)$$

gdje je  $V_0$  obujam pri temperaturi  $T_0$ , a  $\Delta V$  povećanje obujma uz povišenje temperature za  $\Delta T$ . Toplinska širljivost polimernih materijala približno je jednaka trostrukoj vrijednosti toplinske rastezljivosti. Treba naglasiti da su polimerne kapljevine stlačive.

**Specifični toplinski kapacitet** količina je topline koju treba dovesti jedinici mase tvari da bi temperatura porasla za 1 K. Za polimerne materijale zanimljiv je specifični toplinski kapacitet uz konstantni tlak, koji je definiran izrazom

$$c_p = \frac{1}{m} \left( \frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p. \quad (4)$$



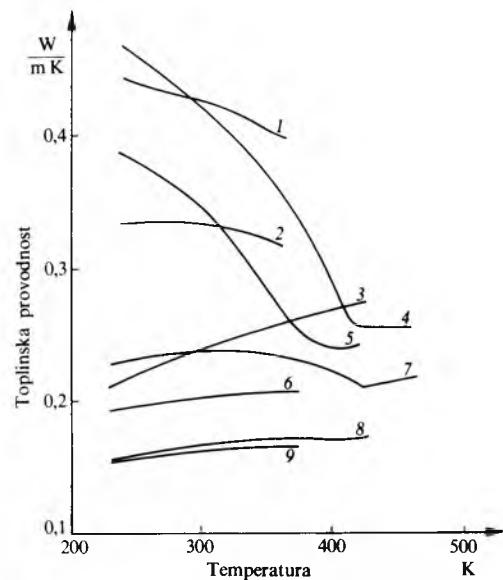
Sl. 8. Lom taline pri povišenju tlaka ekstrudiranja. Temperatura 190°C, promjer mlaznice 2 mm, omjer duljine i promjera mlaznice  $L/D = 3$ . a polietilen niske gustoće, b polietilen visoke gustoće, c polistiren



Sl. 9. Boca od polimernog materijala s tragovima loma taline

gdje je  $m$  masa tvari, a  $\Delta H$  povećanje entalpije uz povišenje temperature za  $\Delta T$ . To toplinsko svojstvo materijala ovisi ne samo o vrsti polimera nego i o temperaturi.

*Toplinska provodnost* ( $\lambda$ ) daje podatak o količini topline u jedinici vremena što se provodi kroz materijal po jedinici duljine i po 1 K. Kristalasti polimeri imaju veću toplinsku provodnost nego amorfni polimeri (sl. 10) zbog boljeg provođenja topline kroz bolje sređena kristalna područja.



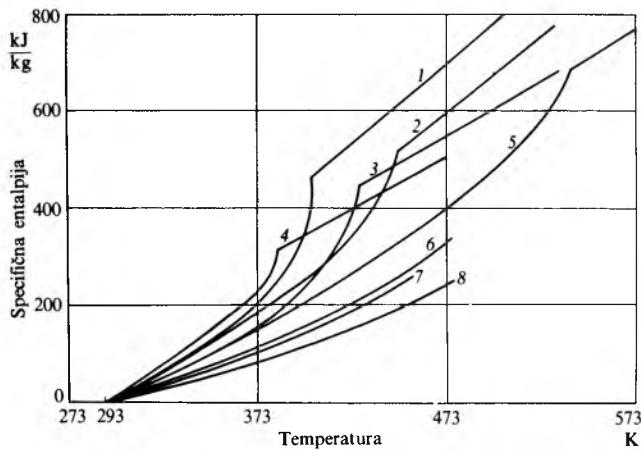
Sl. 10. Ovisnost toplinske provodnosti plastomera o temperaturi. 1 polioksimetilen, 2 poliamid 6,6, 3 polikarbonat, 4 polietilen visoke gustoće, 5 polietilen niske gustoće, 6 poli(metil-metakrilat), 7 polipropilen, 8 polistiren, 9 poli(vinil-klorid)

*Temperaturna provodnost* brzina je promjene temperature tijela ili tijek širenja topline. Širenje topline i promjena temperature istodobni su procesi. Temperaturna je provodnost

$$a = \frac{\lambda}{\varrho c_p}, \quad (5)$$

gdje je  $\varrho$  gustoća tvari. Određivanje temperaturne provodnosti dosta je nesigurno, pa je za potrebe injekcijskog prešanja uveden pojam *efektivna temperaturna provodnost* kao funkcija temperature kalupne šupljine. Pri temperaturi od 20 °C efektivna temperaturna provodnost iznosi  $9,42 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  za polietilen visoke gustoće,  $8,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  za polistiren, a  $(12 \cdots 13) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  za elastomere.

*Entalpija* (sadržaj topline) upotrebljava se pri određivanju potrebne topline za zagrijavanje polimera (sl. 11). Entalpija polimera nije čista veličina stanja, jer ovisi i o toplinskoj prošlosti materijala. Na entalpiju amorfnih plastomera posebno utječe brzina hlađenja i naknadna toplinska obradba, a na entalpiju kristalastih polimera stupanj kristalnosti. Entalpija polimera, dakako, ovisi o temperaturi i tlaku. Kako specifični toplinski kapacitet polimera ovisi o njihovoj strukturi, treba potrebnu količinu topline proračunavati pomoću razlika spe-



Sl. 11. Ovisnost specifične entalpije nekih plastomera o temperaturi. 1 polietilen visoke gustoće, 2 polipropilen, 3 polioksimetilen, 4 polietilen niske gustoće, 5 poliamid 6,6, 6 polistiren i kopolimer stiren-akrilonitril, 7 polikarbonat, 8 kruti poli(vinil-klorid)

cifične entalpije umjesto kao umnožak specifičnog toplinskog kapaciteta i razlike temperatura. Iz podataka o specifičnim entalpijama može se zaključiti da je za preradbu kristalastih potrebno više topline nego za preradbu amorfnih plastomera. Ta se razlika pojavljuje i zbog toga što je kristalaste plasti mere potrebno rastaliti (toplina taljenja). Podaci o entalpiji duromera i elastomera vrlo su nepouzdani jer su pojave pri umrežavanju vrlo složene.

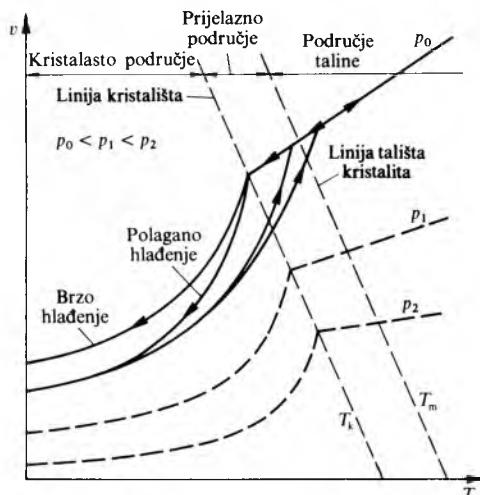
*Toplinska prodornost* mjera je brzine prodiranja topline u tijelo ili sposobnost akumuliranja tijekom vremena. To svojstvo omogućuje proračun temperature koja se uspostavlja na dodirnoj plohi dvaju beskonačno rasprostranjenih čvrstih tijela različitih temperatura i različitih toplinskih svojstava. Dodirna temperatura dobiva se iz izraza

$$T_D = \frac{b_1 T_1 + b_2 T_2}{b_1 + b_2}, \quad (6)$$

gdje su  $T_1$  i  $T_2$  temperature tijela, a  $b_1$  i  $b_2$  toplinska prodornost, koja se određuje iz izraza

$$b = \sqrt{\lambda c_p \varrho}. \quad (7)$$

Iraz (6) može se primijeniti (I. Čatić) i za određivanje dodirne temperature između taline i stijenke kalupne šupljine, što je omogućilo proračun temperaturnog polja u kalupima za injekcijsko prešanje polimera. Toplinska prodornost ima dimenziju  $\text{W}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$ , a njezina vrijednost iznosi 853,6 za polietilen visoke gustoće, 455,2 za polistiren, 17050 za berilijevu broncu, a 10200 za nerđajući čelik (Č. 4173).



Sl. 12. Dijagram ovisnosti specifičnog obujma ( $v$ ) kristalastih plastomera o temperaturi ( $T$ ) uz različite konstantne tlakove ( $p$ ). Izobarno hlađenje uz tlak  $p_0$ ;  $T_k$  temperatura kristalizacije,  $T_m$  talište kristalita

*Medusobne veze tlaka, specifičnog obujma i temperature* obično se prikazuju u koordinatnom sustavu temperatura-specifični obujam s tlakom kao parametrom (sl. 12). Kako je prikazano, za tlak  $p_0$  promjena specifičnog obujma ovisi o brzini promjene temperature pri izobarnom hlađenju. Takvi dijagrami imaju primjenu pri injekcijskom prešanju plastomera.

## PRIPREMNI POSTUPCI

Proizvodi polimerizacije, *polimerizati*, rijetko su kada izravno upotrebljivi za dalju preradbu u gotove proizvode. Stoga se oni najčešće prvo podvrgavaju pripremnim postupcima, tj. modificiranju i miješanju s različitim dodacima. Tako se dobiva tehnički upotrebljiv *polimerni materijal*, koji se zatim prerađuje u gotov polimerni proizvod.

Kao dodaci polimerizatima služe različite tvari (v. *Plastifikatori*; v. *Polimerni materijali*). Razmjerno ih je mnogo i mogu se svrstati u nekoliko skupina: reakcijske tvari (pjenila, sredstva

za smanjenje gorivosti, peroksiidi), tvari za produljenje uporabne vrijednosti (antioksidansi, svjetlosni stabilizatori, antistatici), dodaci za poboljšanje preradljivosti (maziva, punila, toplinski stabilizatori, sredstva za prianjanje, tiksotropna sredstva, peptizatori i faktisi), sredstva za površinu čvrstoće i krutosti (vlakna, viskeri, organska i anorganska ojačala, celuloza, čađa), bojila (pigmenti, organska bojila i metalni oksidi), sredstva za sniženje čvrstoće i krutosti (omekšavala), te posebni dodaci (baktericidi, dezodoransi, parfemi, upijala vlage itd.).

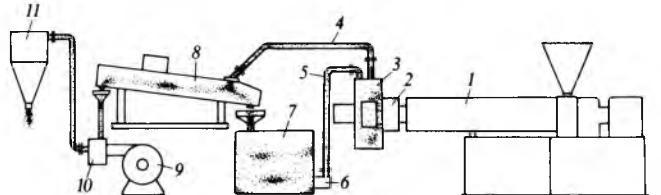
Primješavanje dodataka polimerizatima provodi se nizom operacija i popratnih postupaka: miješanjem, valjanjem, gnjetenjem, sitnjnjem, granuliranjem, klasiranjem, sušenjem, što je praćeno doziranjem, rukovanjem i skladištenjem.

*Miješanje* je vrlo važna operacija u proizvodnji polimernih materijala. Pri tom se često miješaju tvari različitih agregatnih stanja ili različite viskoznosti. Tako se međusobno miješaju vrlo viskozne tvari (npr. miješanje polimerizata različitih molekulnih masa radi postizanja željene razdiobe molekulnih masa), niskoviskozne tvari (npr. smole za lijevanje), te niskoviskozne s visokoviskoznim tvarima (npr. miješanje stabilizatora i omešavala s polimerizatima). I čvrste te tvari miješaju međusobno (npr. suho bojenje granulata), s niskoviskoznim tvarima (npr. miješanje kapljivih omešavala s praškastim poli(vinil-kloridom)) ili s visokoviskoznim tvarima (npr. umješavanje punila i sredstava za umrežavanje u prirodnici ili sintetski kaučuk).

O miješanju općenito i o različitim strojevima za miješanje i gnjetenje vrlo viskoznih tvari v. *Miješanje*, TE 8, str. 526.

*Sitnjnjе*. Tijekom preradbe polimerni se materijal najčešće upotrebljava u obliku granula ili vrlo sitnih čestica, pa ih se prvo mora usitniti. Za jednolično doziranje i brzo plastificiranje dovoljno je i grubo usitnjavanje (veličina čestica nekoliko milimetara). Međutim, u nekim postupcima preradbe (šticanje, vrtložno sraščivanje i drugi) ili u pripravi mješavina potrebno je da je polimerni materijal fino ili vrlo fino usitnjen. Najlakše se usitnuju potpuno krhki materijali (npr. fenolformaldehidne smole), teže žilavi (npr. poliamidi), a najteže elastični (elastomeri, savitljivi poli(vinil-klorid)). Više o teoriji sitnjnja i o strojevima za drobljenje i mljevenje vidi u člancima *Drobljenje*, TE 3, str. 395, *Mljevenje*, TE 8, str. 621, *Sitnjnjе*.

*Granuliranje* je u preradbi polimernih materijala jedan od najproširenijih postupaka sitnjnja. Razlikuje se vruće granuliranje, pri temperaturi taline na izlazu iz stroja, i hladno granuliranje (sl. 13), pri temperaturi vodene kupelji (oko 60 °C).



Sl. 13. Linija za proizvodnju granulata podvodnim granuliranjem. 1 ekstruder, 2 kalup za granuliranje, 3 komora za granuliranje, 4 mješavina vode i granulata, 5 povrat vode, 6 optočna pumpa za vodu, 7 spremnik za vodu, 8 vibrirajuće sito, 9 ventilator, 10 zagrijavalo zraka, 11 ciklonski separator

O ostalim operacijama i postupcima pri preradbi polimernih materijala v. *Klasiranje*, TE 7, str. 130; v. *Procesna tehnika*; v. *Sušenje*.

## PRERADBENI POSTUPCI

Mnoštvo postupaka preradbe polimernih materijala može se sistematizirati prema različitim kriterijima. Tako se razlikuju postupci preradbe bez odvajanja čestica (npr. lijevanje) i postupci s odvajanjem čestica (npr. tokarenje, glodanje). Prva je skupina brojnija i u njoj se ubrajaju svi najvažniji postupci, pa se pod preradbom polimernih materijala često misli samo na tu vrstu postupaka.

S obzirom na svoj tok postupak preradbe može biti kontinuiran (npr. ekstrudiranje, kalandriranje), ili se ponavlja u odre-

# POLIMERNI MATERIJALI, PRERADBA

đenom vremenskom slijedu (ciklički postupak). Ciklički su, npr., svи postupci prešanja, lijevanje itd.

Postupci preradbe mogu se razlikovati s obzirom na kontrolu izmjere proizvoda. U skupinu postupaka u kojima se tijekom preradbe kontrolira jedna od izmjera ubrajaju se prevlačenje i lijepljenje. Procesi kojima se kontroliraju dvije izmjere, širina i debljina, jesu ekstrudiranje, kalandriranje, proizvodnja filma nanošenjem polimerne otopine na cilindar uz isparivanje otapala, proizvodnja vlakana i laminiranje. Treću skupinu čine postupci tijekom kojih treba kontrolirati sve tri izmjere proizvoda. Toj skupini kao najvažniji pripadaju svи postupci kalupljenja (prešanje, proizvodnja pjenastih proizvoda, lijevanje, rotacijsko ka-

lupljenje, puhanje, oblikovanje). Tom podjelom nisu obuhvaćeni postupci mehaničke obradbe i spajanja.

U sistematizaciji postupaka preradbe pokušavali su se primijeniti principi kemijskog inženjerstva. Takva sistematizacija, u kojoj se promatraju osnovne operacije, koje se zatim kombiniraju u složene postupke, razlikuje osnovne korake, oblikovanje i naknadnu obradbu. Toj se sistematizaciji može prigovoriti da je u prvom redu orijentirana na preradbu plastomera.

Vrlo detaljnu i najrazrađeniju sistematizaciju postupaka preradbe dao je Nijemac H. Käfer. On je sve preradbene postupke svrstao u praoblikovanje i preoblikovanje. U *praoblikovanje* (početno oblikovanje) ubrajaju se postupci preradbe u

Tablica 1  
NAJAVAŽNIJI POSTUPCI PRERADBE POLIPLASTA

<i>Preradbeni postupak</i>	<i>Polazni materijal</i>	<i>Početna obradba materijala</i>	<i>Proces</i>	<i>Način očvršćivanja</i>	<i>Proizvod</i>	<i>Vrsta preradbe</i>
EKSTRUĐI-RANJE kontinuirano cikličko (istiskivanje)	Plastomeri, rjeđe duromerne smole Duromerne smole ili politetrafluoretilen	Zagrijavanje i omekšavanje	Ekstrudiranje omekšanog polimera	Hlađenje ili umrežavanje	Cijevi, profili, ploče, folije, obloženi kabeli	A (C) C ili A
KALANDRI-RANJE	Plastomeri Plastomeri	Plasticiranje Taljenje	Kalandriranje plastifikata Prolaz visokoviskozne taline između valjaka	Geliranje Hlađenje	Trakovi, filmovi, folije, ploče	B A
PREVLAČENJE	Plastomeri	Plasticiranje	Nanošenje plastifikata na podlogu	Geliranje	Trakovi, folije, prevučeni proizvodi	B
LIJEVANJE	Plastomeri Plastomeri Monomeri Duromerne smole	Plasticiranje Otapanje Priprema reakcijske smjese Priprema reakcijske smjese	Lijevanje plastifikata u kalupe Nanošenje otopine na podlogu Lijevanje monomernih reaktanata Lijevanje reakcijske smjese u kalupe	Geliranje Isparivanje Polimerizacija Umrežavanje	Tehnički dijelovi, blokovi, ploče, folije	B B C C
PREŠANJE izravno posredno injekcijsko	Duromerne smole, rjeđe plastomeri Duromerne smole Plastomeri ili duromerne smole	Priprema reakcijske smjese Priprema reakcijske smjese Taljenje	Prešanje u kalupu Prešanje u kalupu Ubrizgavanje taline u kalup	Umrežavanje (hlađenje) Umrežavanje Hlađenje ili umrežavanje	Otpresci, tehnički dijelovi	C (A) C A ili C
SRAŠČIVANJE	Plastomeri	Zagrijavanje	Staljivanje praha	Hlađenje	Površinski prevučeni predmeti, kalupni proizvodi	A
PUHANJE ekstruzijsko razvlačno injekcijsko	Plastomeri Plastomeri Plastomeri	Zagrijavanje i omekšavanje Zagrijavanje i omekšavanje Taljenje	Ekstrudiranje omekšanog polimera i puhanje Ekstrudiranje omekšanog polimera, prethodno i razvlačno puhanje Injekcijsko prešanje taline i puhanje	Hlađenje Hlađenje Hlađenje	Šuplja tijela, boce, spremnici	D D D
OBLIKOVANJE	Plastomeri Plastomeri	— Zagrijavanje	Razvlačenje, pritiskivanje, valjanje, vučenje hladnog ili zagrijanog omekšanog poluproizvoda	— Hlađenje	Oblikovani proizvodi	D D
PROIZVODNJA PJENA	Monomeri Plastomeri Plastomeri + hlapljiva kapljevina Plastomeri + reakcijske tvari za pjenjenje Duromerne smole + hlapljiva kapljevina	Priprema reakcijske smjese Taljenje Zagrijavanje i impregniranje hlapljivom kapljevinom Plasticiranje Priprema reakcijske smjese	Kemijska reakcija uz pjenjenje u kalupu ili na traci Upuhivanje plina u talinu Pjenjenje omekšanog polimera isparivanjem hlapljive kapljevine Pjenjenje plastifikata oslobođanjem plina iz reakcijskih tvari Kemijska reakcija uz pjenjenje isparivanjem hlapljive kapljevine	Polimerizacija Hlađenje Hlađenje Geliranje Umrežavanje	Pjenasti proizvodi, blokovi, ploče, profili	C A A B C
IZRĀDBA OJAČANIH PROIZVODA	Duromerne smole + vlakno Plastomeri + vlakno	Priprema reakcijske smjese Taljenje	Stvaranje vlaknatih slojeva impregniranim smolom, nanošenje ili prešanje smjese smole i vlakana Postupci prešanja	Umrežavanje Hlađenje	Laminati, ojačane cijevi, ploče, profili, otpresci Tehnički proizvodi	C A

A — praoblikovanje od taline ili omekšanog polimera  
B — praoblikovanje uz fizikalnu tvorbu materijala

C — praoblikovanje uz kemijsku tvorbu materijala  
D — preoblikovanje poluproizvoda (zagrijani ili ohlađeni pripremak)

kojima je stvaranje oblika povezano s istodobnom kemijskom ili fizičkom tvorbom materijala. To, dakle, uključuje kemijske reakcije polimerizacije monomernih reaktanata, dalju polimerizaciju (umrežavanje) niskomolekulnih polimera (smola) i fizičke procese kojima nastaju polimerni proizvodi od talina, omešanih polimera, otopina i disperzija. U preoblikovanje svrstavaju se postupci promjene oblika poluproizvoda, uključujući postupke odvajanja čestica i postupke spajanja.

U ovom su članku opisani samo najvažniji postupci preradbe polimernih materijala. U njihovu pregled (tabl. 1) navedena je vrsta polaznog materijala, početna obrada polimernog materijala i oblik spreman za preradbu, način umrežavanja i komercijalni proizvodi.

### Ekstrudiranje

Ekstrudiranje je najprošireniji postupak preradbe polimernih materijala, a njegovi su osnovni principi poznati već gotovo dva stoljeća. Ekstrudiranjem se izrađuju tzv. beskonačni proizvodi ili poluproizvodi (ekstrudati), tj. takvi kojima sve dimenzije nisu konične i točno određene. To su, npr., krute i gipke cijevi, štapovi i ostali profili, vlakna, obloženi kabeli itd.

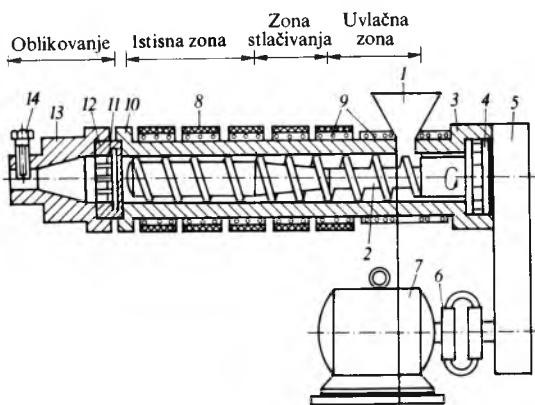
Ekstrudiranje je proces kontinuiranog protiskivanja zagrijanog i omešanog polimera kroz mlaznicu. Najčešće se protiskuje pužnim vijkom, a tako se pretežno prerađuju plastomeri i elastomeri, a u novije vrijeme i duromeri. Protiskivanje klipom naziva se istiskivanjem. Istiskuju se duromerne smole i plastomerni politetrafluoretlen.

Ekstruder je osnovni stroj u obradbi polimernih materijala ekstrudiranjem. U njemu se polimerni materijal protiskuje pužnim vijkom, valjcima ili pločama. Najčešći su jednopužni ekstruderi, ali su u upotrebi i ekstruderi s više pužnih vijaka.

Polimerni materijal može se ekstruderu dobavljati u obliku kapljivine dobivene omešavanjem ili otapanjem (taljevni ekstruder), ali prevladavaju plastificirajući ekstruderi. Oni se pune čvrstim polimernim materijalom, koji zatim pretvaraju u niskoviskozni, omešani materijal i u tom ga stanju protiskuju.

Ekstruder s pužnim vijkom u osnovi se sastoji od lijevka, cilindra, pužnog vijka i glave (sl. 14). Čvrsti polimerni materijal u obliku granula ili praha ulazi u ekstruder kroz lijevak. Ulazak materijala često se pospješuje djelovanjem pretlaka ili podtlaka, dok elastomeri obično ulaze u ekstruder kao trake. Materijal upada u cilindar i tada ga zahvaća rotirajući pužni vijak i potiskuje prema glavi ekstrudera. Tom se prilikom polimerni materijal stlačuje, smanjuje mu se obujam, a također se i zagrijava. Ako zagrijavanje materijala uzrokovano trenjem nije dovoljno, cilindar ekstrudera zagrijava se izvana elektrotopornim pojasmnim grijalima, a pužni se vijak održava pri propisanoj temperaturi (temperira). Prolazom kroz cilindar omešani se polimerni materijal može vrlo dobro izmiješati te toplinski i mehanički homogenizirati.

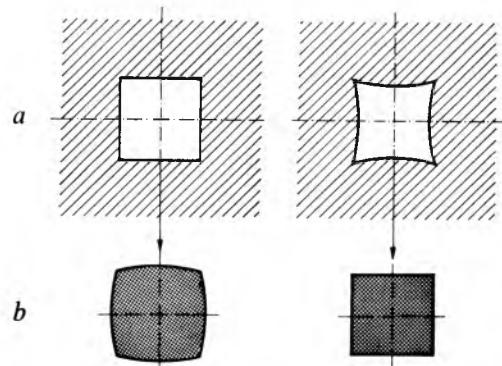
Cilindar završava prirubnicom na koju se pričvršćuje glava ekstrudera. Glava je element kalupa ili spojni dio između kalupa



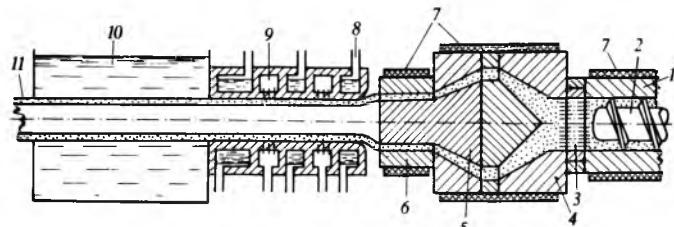
Sl. 14. Presjek jednopužnog ekstrudera. 1 lijevak, 2 pužni vijak, 3 cilindar, 4 tlačni ležaj, 5 namjestivi prigon, 6 spojka, 7 pogonski motor, 8 grijala, 9 hladila, 10 prirubnica, 11 sita, 12 cijelo, 13 glava ekstrudera, ujedno i mlaznica, 14 prigušnica

i cilindra. Sita su smještena sita i cijedilo. Sita zadržavaju nečistoće, strana tijela i izgorjele dijelice polimera. Osim toga, sita i cijedilo omogućuju dopunsko homogeniziranje i jednolikost dobave materijala glavi ekstrudera.

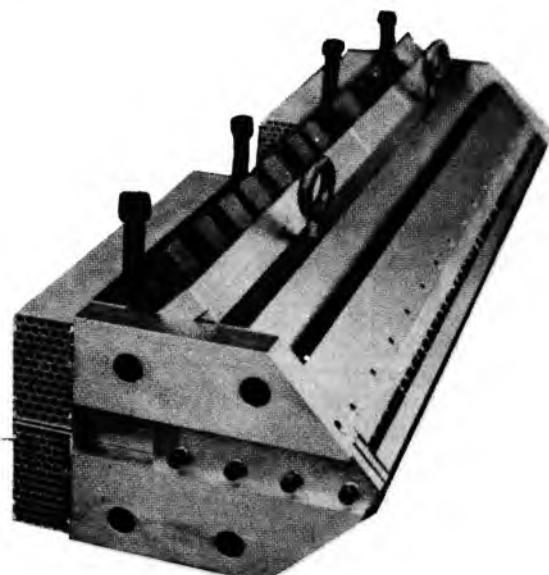
Kalup za ekstrudiranje mora dobavljeni talinu oblikovati u poluproizvod propisanog presjeka, jednolične strukture i kvalitetne površine. U kalupu se ne smiju stvarati tzv. mrtvi uglovi. Tlakovi u kalupu iznose 5 - 30 MPa, pa i više. Kalupi se izrađuju od čelika. Njihova je konstrukcija relativno jednostavna, ali zahtjeva mnoga iskustva u radu s ekstruderima. Naime, pri određivanju oblika mlaznice za neki željeni profil ekstrudata treba uzeti u obzir viskoelastičnost polimera i njihovo skupljanje hlađenjem (sl. 15). Proračun kalupa, koji obuhvaća reološka, toplinska i mehanička zbijanja u kalupu, tek je novijeg datuma i daje samo približno rješenje, koje se mora dotjerati pokusima. Oblik kalupa i mlaznice prilagođen je vrsti proizvoda, npr. cijevima (sl. 16) ili pločama (sl. 17).



Sl. 15. Odstupanje presjeka ušća mlaznice od presjeka pripadnog ekstrudata. a) presjek ušća mlaznice, b) presjek ekstrudata



Sl. 16. Dio linije za ekstrudiranje cijevi. 1 ekstruder, 2 pužni vijak, 3 cijedilo i sita, 4 kalup, 5 razdjelnik, 6 mlaznica, 7 grijala, 8 komore s vodom za temperiranje, 9 komora s podtlakom, 10 hladilo, 11 ekstrudirana cijev



Sl. 17. Širokorasporni kalup za ekstrudiranje ploča

Po izlasku iz kalupa proizvedeni ekstrudat prolazi i kroz ostale uređaje, koji zajedno s ekstruderom čine liniju za ekstrudiranje. Prvo je u toj liniji hladilo, u kojem se ekstrudat polagano hlađi, i to obično prolazom kroz vodu, a rjeđe strujom stlačenog zraka. Ekstrudat se kroz hladilo provlači posebnim uređajem, izvlačilom. Ono radi sinhrono s ekstruderom i postoji kontinuirana regulacija brzine izvlačenja, najčešće 0,5–20 m/min.

Neki ekstrudati, npr. gipke cijevi, izolirane žice i kabeli, namotavaju se na bubenjeve. Ponekad namotavalice služe i kao istezalice, jer se razvlačenjem postižu bolja, usmjerena svojstva.

Ako se ekstrudat izravno ne konfekcionira i namotava, reže se poprečnim ili uzdužnim rezalicama. Za rezanje ploča upotrebljavaju se nepomične škare, dok se cijevi režu nagibnim kružnim pilama. Pri rezanju cijevi velikog promjera pile putuju zajedno sa cijevi i rotiraju oko njene osi.

U osnovnom tehničkom opisu ekstrudera vrlo su važni podaci o pužnim vijcima: njihov broj, promjer i omjer duljine prema promjeru. Pri izboru ekstrudera treba voditi računa o njegovim bitnim značajkama, u prvom redu o učinu, brzini izvlačenja, momentu vrtnje i obodnoj brzini. Brzina izvlačenja ekstrudata ovisi o toplinskim svojstvima polimera, debljini, traženoj preciznosti izmjera i kakvoći površine ekstrudata te o mogućoj duljini hlađila. Moment vrtnje definiran je izrazom

$$M = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{P}{n_p}, \quad (8)$$

gdje je  $P$  snaga prigona, a  $n_p$  frekvencija vrtnje pužnog vijka. Momenti vrtnje ekstrudera iznose 450–24 000 N m. U usporedbi s drugim strojevima to su vrlo visoke vrijednosti. Tako su, npr., momenti vrtnje automobilskih motora 100–200 N m. Obodna brzina pužnog vijka ovisi o dopuštenom toplinskom opterećenju materijala koji se prerađuje. Određuje se iz izraza

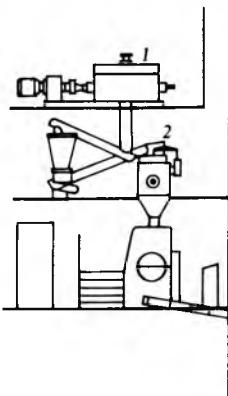
$$v = D\pi n_p, \quad (9)$$

gdje je  $D$  promjer pužnog vijka. Obodne brzine za ekstrudiranje materijala koji nisu toplinski osjetljivi iznose 0,5–0,8 m/s, dok se toplinski vrlo osjetljivi materijali, npr. poli(vinil-klorid), poli(metil-metakrilat) i drugi, smiju ekstrudirati uz obodne brzine 0,15–0,30 m/s.

### Kalandriranje

Kalandriranje je kontinuirani postupak proizvodnje beskonačnih traka propuštanjem omekšanog polimera između parova valjaka kalandra s podesivim razmakom. To je vrlo stari postupak prerađbe polimera. Nakon što su se čitavo stoljeće kalandrirali elastomeri, započelo se 1938. godine i s kalandriranjem plastomera (poli(vinil-klorida)).

Osim prirodnog i sintetskog kaučuka kalandriraju se od plastomera pretežno kruti i savitljivi (tvrdi i meki) poli(vinil-klorid) (sl. 18), kopolimeri vinil-klorida, vinil-acetata i celuloznog acetata. Prema svojoj debljini kalandrirani se trakovi

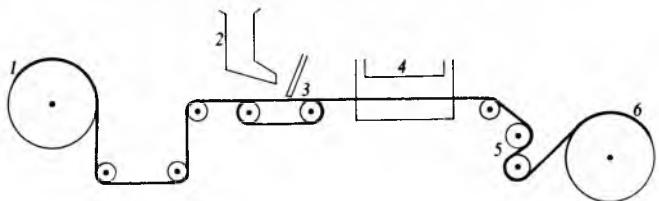


Sl. 18. Linija za kalandriranje krutih i savitljivih folija i ploča od poli(vinil-klorida). 1 predmješalica, 2 dozirna vaga, 3 valjonički stan za miješanje, 4 transportna traka, 5 četverovaljčani kalandar, 6 utiskivalica, 7 rashladna staza, 8 kontrola debljine trake, 9 uređaj za okrajčivanje, 10 poprečno rezalo (za krute folije i ploče), 11 slaganje izrezanih listova, 12 namotavalica (za nerezane savitljive trake)

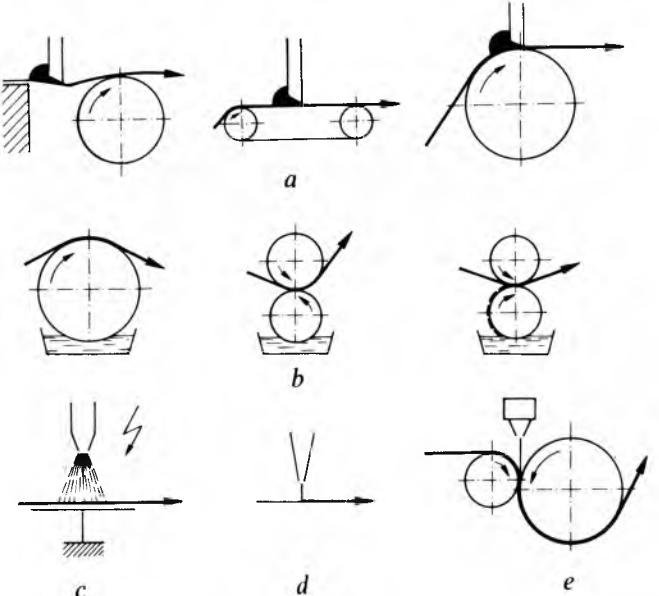
razvrstavaju na filmove (do 0,2 mm), folije (0,2–2 mm) i ploče (>2 mm). Detaljnije o kalandriranju, o tehničkoj izvedbi kalandra te o broju i o rasporedu njegovih valjaka vidi u članku Kaučuk i guma, TE 6, str. 755.

### Prevlačenje

Prevlačenje je postupak kojim se polimerni materijal nanosi na podlogu. Ta je podloga u obliku traka, pa to može biti vrlo dugi trak papira, tekstila ili nekog drugog tkanja, a tako se mogu proizvoditi i trakovi od polimernog materijala bez podloge. Kao polimerni materijali za prevlačenje prikladni su oni koji mogu tvoriti otopine, disperzije i taline, koji se, dakle, mogu lijevati, najčešće kao paste. Od polimernih se materijala u tu svrhu svakako najviše upotrebljava poli(vinil-klorid), i to u obliku paste dobivene miješanjem praškastog poli(vinil-klorida) s omekšavalom. Među proizvodima dobivenim prevlačenjem na temelju poli(vinil-klorida) vrlo je poznata sintetička koža.

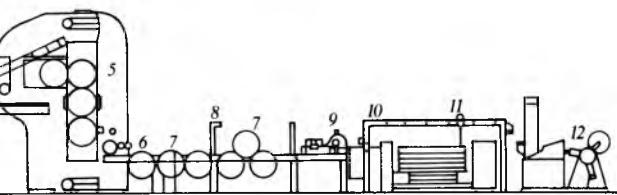


Sl. 19. Postrojenje za prevlačenje. 1 valjak za odmotavanje, 2 spremnik polimernog materijala, 3 uređaj za nanošenje i nož, 4 komora za geliranje, 5 valjci za hlađenje, 6 valjak za namotavanje



Sl. 20. Nanošenje polimernih materijala na podlogu. a nanošenje nožem, b urednjim valjkom, c raspršivanjem, d lijevanjem, e ekstrudiranjem

Postrojenje za prevlačenje sastoji se od uređaja za odmotavanje i namotavanje podloge, od dijela za nanošenje polimera, od komore za geliranje i valjaka za hlađenje (sl. 19). Glavni dio postrojenja, onaj u kojem se polimer nanosi na podlogu, može biti vrlo različit (sl. 20). Najčešće se polimer nanosi na trak tzv. noževima, podesivim šipkama različita oblike. Noževi



ravnomjerno razdjeljuju polimerni materijal po traku i uklanjuju njegov suvišak. Tako se polimer nanosi na neoslonjenu podlogu, na podlogu koja se transportira beskonačnim gumenim trakom ili na podlogu oslonjenu na valjak. Osim noževima, polimerni se materijal može nanositi na podlogu i pomoću uronjenog valjka, zatim raspršivanjem, lijevanjem ili ekstrudiranjem.

Komora za geliranje može biti i do 20 m dugačka. Za vrijeme prolaska podloge kroz komoru nanesene se čestice polimernog materijala na njoj djelovanjem topline potpuno staljuju u homogenu talinu. Kroz komoru najčešće struji vrući zrak ili se pokretni trak zagrijava infracrvenim zračenjem.

Po izlasku iz komore za geliranje prevučeni se trak hlađi prolaskom između valjaka kroz koje struji rashladna voda.

Prevlačenjem se proizvode trakovi različite debljine nanesenog polimernog materijala, često i u više slojeva. Prolaskom između valjaka od kojih je jedan s mjestimično izbočenom površinom, trak može poprimiti reljefnu strukturu (utiskivanje). Trakovi polimernih materijala bez podloge proizvode se tako da se materijal nanosi na beskonačne trakove od metalnih sita, s kojih se proizvedeni polimerni trakovi kasnije skidaju.

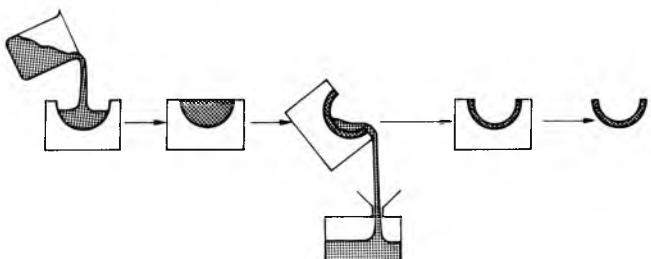
### Lijevanje

Lijevanje je postupak preradbe u kojemu polimerni materijal poprima oblik kalupa bez djelovanja dodatne vanjske sile. To se postiže lijevanjem kapljivih monomera uz naknadnu polimerizaciju u kalupu, ili se u kalupe lijevaju već stvoreni polimeri u obliku otopine, disperzije, paste ili niskoviskozne taline. Čvrsti polimerni materijal nastaje u kalupu isparivanjem otapala ili sredstva za dispergiranje, zatim geliranjem ili kemijskom reakcijom (umrežavanjem).

**Prerada plastomera.** Jedan od jednostavnijih postupaka preradbe lijevanjem jest *lijevanje kapljivih monomera*, koji zatim u kalupu polimerizira. Tako se mogu proizvesti blokovi, ploče, štapovi i predmeti debelih stijenki ili komplikiranih oblika od polistirena, poliamida i poli(metil-metakrilata). Monomer se prije lijevanja pomiješa s potrebnim katalizatorom, odnosno inicijatorom, i lijeva se u zagrijane kalupe gdje započinje lančana polimerizacija. Reakcija je egzotermna, pa se vodi kontrolirano i kroz duže vrijeme da bi se izbjeglo naglo povišenje temperature i moguća toplinska naprezanja u materijalu nakon hlađenja. Materijal se tijekom polimerizacije znatno stiče (~20%), pa to treba, ako je moguće, uzeti u obzir prilikom konstrukcije kalupa. Tako se, npr., ploče od poli(metil-metakrilata) proizvode lijevanjem monomera između staklenih ploča kojima se razmak mijenja po potrebi.

Poliamidi, polikarbonati, celulozni esteri i eteri mogu se lijevati u obliku *otopina*. Takve su otopine vrlo niske viskoznosti i prikladne su za lijevanje filmova i folija. Filtrirana otopina može se lijevati na nosač od papira ili tekstila, ali se obično lijeva izravno na rotirajući metalni bubanj. Otapalo zatim isparuje i vraća se ponovo u proces, a polimerni se materijal skrućuje u trak žljene debljine.

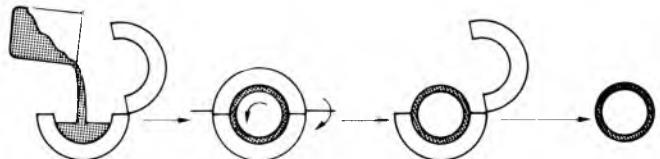
Poli(vinil-klorid) u obliku *plastifikata* često se prerađuje lijevanjem u otvorene kalupe. Plastifikati nastaju miješanjem poli(vinil-klorida) s prikladnim organskim tvarima visoka vreljsta, omekšavalima (v. *Plastifikatori*). Tako nastaje stabilna disperzija koja se može lijevati u kalupe. Smjesa zagrijavanjem prelazi u neku vrstu gela, pa se nakon hlađenja dobiva savitljiv proizvod postojana oblika. Često se radi tako da plastifikat



Sl. 21. Izradba predmeta od poli(vinil-klorida) lijevanjem plastifikata u otvorene kalupe

gelira i skrućuje se samo uz stijenku zagrijanog kalupa, a suvišak se okretanjem kalupa odlije (sl. 21). Tako se, npr., proizvodi tzv. PVC-koža, koja se već kao gotov sastavni dio upotrebljava za izradbu obuće.

Šuplji cilindrični predmeti (cijevi, zupčanici) mogu se proizvesti *centrifugalnim lijevanjem* (sl. 22). Tako se i poli(vinil-klorid) u obliku plastifikata lijeva u kalup, koji se zatim zatvori i uz zagrijavanje rotira u jednom smjeru. Šuplji zatvoreni predmeti proizvode se na sličan način *rotacijskim kalupljenjem*. Pri tom zagrijani kalup rotira u različitim smjerovima, pa smjesa u kalupu potpuno i jednolikou prione uz njegovu stijenku.



Sl. 22. Izradba šupljih predmeta centrifugalnim lijevanjem

**Lijevanje duromernih smola.** Za lijevanje su od duromernih smola važne epoksidne smole i nezasićeni poliesteri. *Neumrežene epoksidne smole* mijesaju se prije lijevanja s različitim punilima, a po potrebi se i zagrijavaju da bi im se snizila viskoznost. U posebnoj posudi mijesaju se zatim smola sa sredstvom za umrežavanje. Da bi se smjesa što bolje odzračila, miješa se uz podtlak, a prerana reakcija izbjegava se preciznom regulacijom temperature. Tako pripremljena smjesa spremna je za lijevanje. Obično se pripremi više kalupa u koje se smjesa redom lijeva. Ponekad se lijeva i uz podtlak kako bi smjesa lakše ispunila uske dijelove kalupa. Prilikom umrežavanja razvija se znatna količina topline, pa reakciju treba voditi tako da se svojstva materijala ne snize i da se kasnije ne stvore napukline zbog zaostalih toplinskih naprezanja. Osim toga, materijal se za vrijeme umrežavanja steže i do 8%, pa se to uzima u obzir i pri lijevanju ostavlja stanoviti pretičak materijala.

*Nezasićeni poliesteri* mogu se također lijevati u kalupe. Za razliku od epoksidnih smola, reakcijska smjesa sadrži i sredstvo za umrežavanje i otapalo, najčešće stiren, koji među linearnim makromolekulama prepolimera stvara mostove i tako ih umrežuje u čvrsti duromerni materijal. U otopinu se prije lijevanja dodaju i drugi potrebni sastojci. To su inicijatori i ubrzivači, a često i veća količina punila.

### Prešanje

Prešanje je vrlo važan postupak u preradbi polimernih materijala. Razlikuje se izravno, posredno i injekcijsko prešanje. Sva se tri postupka upotrebljavaju u praoblikovanju duromera, dok je injekcijsko prešanje istodobno i bitan postupak u preradbi plastomera.

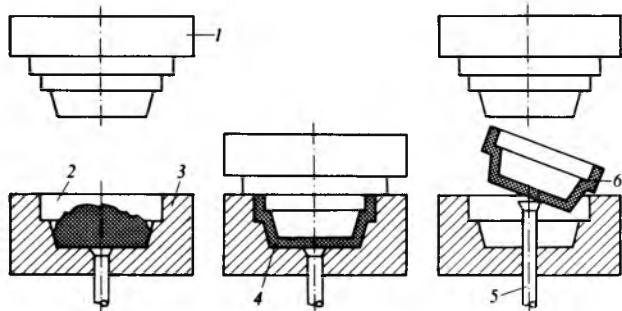
Za izravno prešanje duromera u prvom su redu prikladne fenolformaldehidne smole i neki aminoplasti (karbamidne i melaminske smole), a rjeđe nezasićeni poliesteri i epoksidne smole (v. *Polimerni materijali*). To su *duromerne smole*, tj. neumreženi polimerni predmaterijali (prepolimeri). Tijekom izravnog prešanja djelovanjem topline i tlaka duromerne se smole prvo u kalupnoj šupljini tale i ispunjavaju sve slobodne prostore. Istodobno započinje i kemijska reakcija umrežavanja. Odvijanjem usporednih procesa oblikovanja i umrežavanja duromerne se smole skrućuju u čvrsti polimerni materijal umrežene strukture, duromer, pa nastaje proizvod, otpresak. Umrežavanje je ireverzibilno, pa je nastali proizvod netopljiv, ne bubri i ne može se više omekšati i rastaliti zagrijavanjem.

Kao sredstva za umrežavanje služe prikladni kemijski spojevi koji reagiraju s prepolimerom i omogućuju njegovo umrežavanje. Tako se, npr., za umrežavanje jedne od neumreženih fenolformaldehidnih smola, novolaka, upotrebljava heksametilente-tramin, dok se nezasićeni poliesteri mogu umrežiti reakcijom sa stirenom. Međutim, sredstvo za umrežavanje često i nije potrebno, već se prepolimer, zbog viška jednog od reaktanata, može ponekad umrežiti samo zagrijavanjem.

Osim sredstava za umrežavanje, duromerne smole sadrže prije izravnog prešanja i druge dodatke: punila, ojačala, stabilizatore, pigmente, sredstva protiv lijepljenja skrutnutog materijala otpreska uz stijenke kalupne šupljine (voskovi, metalni sapuni, masti, ulja, silikoni u obliku spreja, otopine ili emulzije), sredstva za sprečavanje gorenja itd. Udio dodataka u duromernim smolama može biti vrlo velik, do 65%, pa i više.

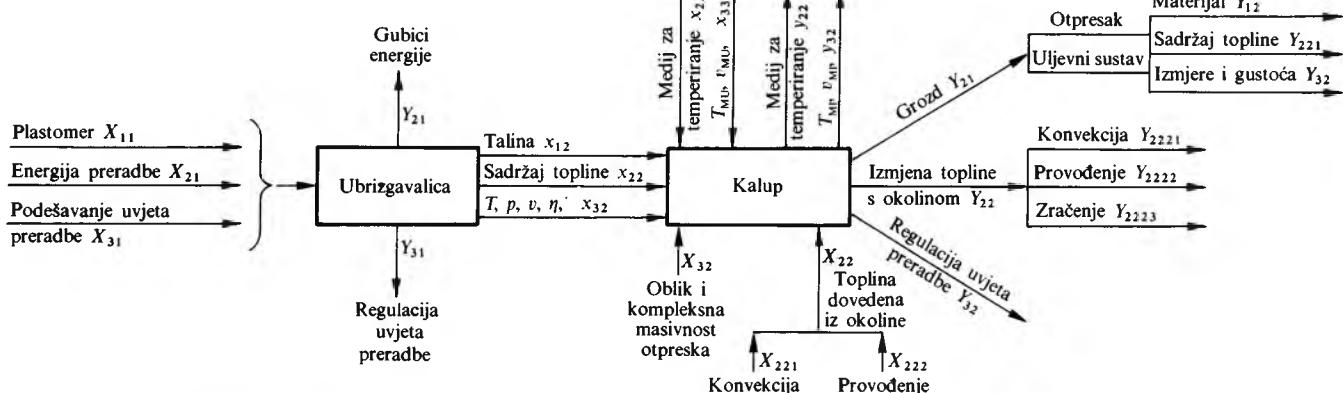
Prije izravnog prešanja moraju se duromerne smole prvo pripremiti. Ta faza rada obuhvaća predgrijavanje smole, njen doziranje i punjenje kalupa. Predgrijavanje smole mnogo olakšava preradbu. Predgrijana smola bolje teče i puni kalupnu šupljinu, potreban je manji tlak i kraće vrijeme prešanja. Osim toga, tako se lakše uklanja vlaga i eventualni drugi isparljivi sastojci. Predgrijavati se može visokofrekventnim i infracrvenim predgrijalicama ili posebnim pećima. Doziranje se provodi uglavnom automatski, a potrebna se količina smole može odmjeriti vaganjem ili volumetrijski. Radi istodobnog početka zagrijavanja smole u kalupu važno je da se više kalupnih šupljina može puniti istodobno. Ponekad je prikladno da se smola prije odmjeravanja hladno preša (briketira), najčešće u oblik tableta.

**Izravno prešanje** vrlo je proširen postupak za praoblikovanje duromera, dok se u preradbi plastomera upotrebljava samo iznimno. U početku rada nasipni se prostor kalupne šupljine puni odmjerrenom količinom duromerne smole, a zatim se kalup pomoću preše zatvori. Pod djelovanjem tlaka i uz istodobno zagrijavanje smola poprima oblik kalupne šupljine (sl. 23), a započinje i reakcija umrežavanja. To je najčešće polikondenzacija uz izdvajanje vode. Stoga se kalup obično kratko otvor da bi se uklonila vodena para, a zatim se opet zatvori do konačnog umrežavanja smole. Proizvod prešanja, otpresak, ima uvijek stanoviti pretičak materijala, srh, koji valja odstraniti naknadnom doradbi. U kalupnoj šupljini zaostaje nakon prešanja također dio materijala, pa se i on uklanja, npr. strujom stlačenog zraka.



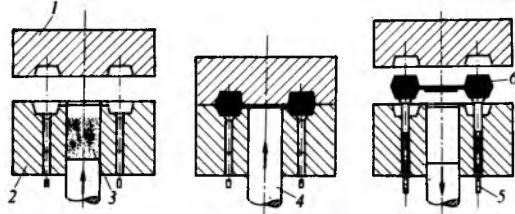
Sl. 23. Izravno prešanje. 1 zig, 2 nasipni prostor sa smolom, 3 gnjezdo, 4 ispunjena kalupna šupljina, 5 izbacivo, 6 otpresak

Potrebna se toplina dovodi elektrootpornim zagrijavanjem kalupa izvana, a i reakcija je umrežavanja egzotermna. Temperatura kalupne šupljine iznosi  $150\text{--}230^{\circ}\text{C}$  i treba je održavati konstantnom uz dozvoljeno odstupanje  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ . Uobičajeni tlakovi izravnog prešanja jesu  $20\text{--}60 \text{ MPa}$ .



Sl. 25. Sustav za injekcijsko prešanje plastomera.  $X$  ulaz u sustav,  $Y$  izlaz u sustav,  $x, y$  relacije unutar sustava; prvi indeks: 1 materijal, 2 energija, 3 informacija; drugi indeks: 1 ubrizgavalica, 2 kalup, 3 temperiralo kalupa

**Posredno prešanje.** U tom se postupku odmjerena količina duromerne smole, obično već zagrijane, prvo stavlja u komoru za plastificiranje. U njoj smola pod tlakom toliko omekša da se može klipom ubrizgati kroz uljevni kanal u zatvoreni i zagrijani kalup (sl. 24). Zbog toga što je smola prilikom prešanja već vruća i dosta rijetka, posredno prešanje ima mnogih prednosti pred izravnim. To su, npr., mogućnost izradbe otpresaka kom-



Sl. 24. Posredno prešanje. 1 gornje glijezdo, 2 donje glijezdo, 3 komora za ubrizgavanje, 4 klip, 5 izbacivo, 6 otpresak

pliciranih oblika, povećana dimenzijska stabilnost, mogućnost uklapanja osjetljivih metalnih dijelova, manje stvaranje srha i kraće trajanje umrežavanja. Međutim, nedostatak je tog postupka što se nepovratno gubi dio materijala što ostaje ispred klipa i u uljevnom sustavu.

**Injekcijsko prešanje plastomera.** To je najvažniji ciklički postupak preradbe plastomera i njime se prerađuju praktički sve vrste te skupine polimera. To je postupak brzog ubrizgavanja plastomerne taline u *temperiranu kalupnu šupljinu* i njeno skrčivanje u otpresak. Otpresci mogu biti različitih veličina i stupnja složenosti. Injekcijsko prešanje plastomera može se automatizirati i prikladno je za masovnu proizvodnju izradaka visoke dimenzijske stabilnosti i složenosti.

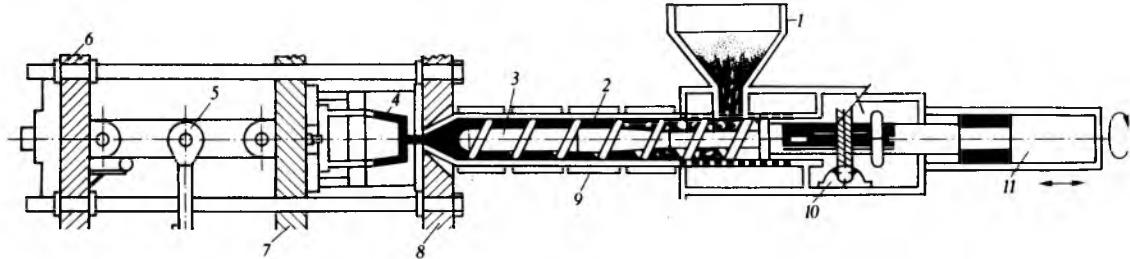
Za proizvodnju tim postupkom potrebna je proizvodna linija koju sačinjavaju sustav za injekcijsko prešanje i dopunska oprema. Ona povisuje djelotvornost procesa, a sastoji se od elemenata rukovanja materijalom i proizvodom. Sustav za injekcijsko prešanje može se prikazati modelom (sl. 25) koji sadrži materijalne, energijske i informacijske ulaze i izlaze. Za proces je najvažniji informacijski ulaz koji predstavlja kompleksnu masevnost otpreska i koji određuje vrstu materijala pogodnog za izradbu otpreska, potrebnu energiju i podešenost svih uvjeta preradbe.

Sustav za injekcijsko prešanje sačinjavaju: ubrizgavalica, kalup i uređaj za temperiranje. Ubrizgavalica se sastoji od 4

jedinice: od jedinice za ubrizgavanje, za zatvaranje kalupa, pogonske i upravljačke jedinice, te od zaštitnih uređaja.

Ranije je osnovni princip ubrizgavanja bilo ubrizgavanje klipom, danas je to ubrizgavanje pužnim vijkom (sl. 26). Materijal ulazi kroz lijevak u zagrijani cilindar za taljenje, gdje ga zahvaća pužni vijak. Materijal se tali i skuplja pri vrhu pužnog vijka. Kada se skupilo dovoljno rastaljenog materijala, čitav se pužni vijak pomiče prema naprijed i ubrizgava talinu kroz mlaznicu i uljevni sustav u kalup. U početku hlađenja materijal se steže, pa se talina i dalje drži pod tlakom ubrizgavanja. Kasnije se pužni vijak vraća u početni položaj i priprema novu količinu materijala, a otpresak se u kalupu dalje hlađi, kalup se otvara i proizvod se iz njega izbacuje.

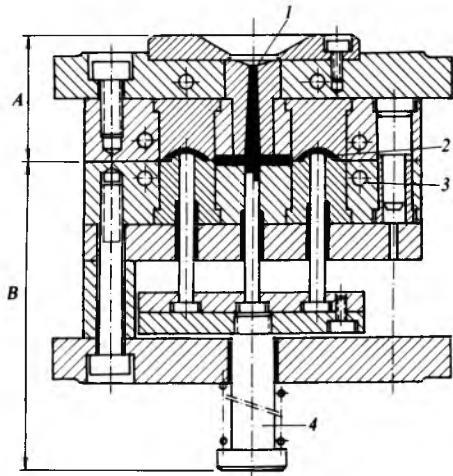
Dijelovi kalupa koji omeđuju kalupnu šupljinu fino su polirani, a izrađuju se od čelika, bronce, mjeđi i nekih drugih metala i polimera. Od čelika to su obično nerđajući prokaljivi čelici visoke tvrdoće ili žilavosti, poboljšani čelici ili čelici visoke površinske tvrdoće (čelici za cementiranje i nitriranje). Kalup se sastoji od dva dijela, od kojih je jedan pomican, pa se oni mogu tako rastaviti i spojiti. Nepomican dio kalupa povezan je uljevnim sustavom sa cilindrom za taljenje, a pomicani dio otvara i zatvara kalupnu šupljinu i može se pri tom precizno centrirati elementima sustava za vođenje (zataci i puškice za vođenje i konusni prstenovi za centriranje). U njemu je ugrađen i uređaj za izbacivanje otpresaka. Najčešće je to mehanički uređaj, ali se ponekad otpresci izbacuju i tlakom zraka ili ulja.



Sl. 26. Presjek ubrizgavalice za injekcijsko prešanje plastomera. 1 lijevak, 2 cilindar za taljenje, 3 pužni vijak, 4 kalup, 5 jedinica za zatvaranje kalupa, 6 uporišna ploča, 7 pomicni nosač kalupa, 8 nepomicni nosač kalupa, 9 grijala, 10 mehanizam za rotaciju pužnog vijka, 11 cilindar za ubrizgavanje

Ubrizgavalice sadrže samo jedan pužni vijak. Njegova je duljina obično 12–18, u novije vrijeme i do 25 duljina promjera, koji može biti između 10 i 200 mm. Pužni se vijak potiskuje prema naprijed hidraulički, pa se talina ubrizgava u kalup brzinom 1,5 m/s i pod visokim tlakom, obično do 200 MPa. Najveća ubrizgavonica može odjednom ubrizgati 175 litara taline.

Cilindr za taljenje završava mlaznicom, na koju se nastavlja kalup sa svojim uljevnim sustavom, kućištem, kalupnom šupljinom i mehanizmom za izbacivanje otpresaka (sl. 27). Kućište se sastoji od sloga ploča kao nosive konstrukcije kalupa.



Sl. 27. Kalup za injekcijsko prešanje plastomera. A nepomican dio kalupa, B pomican dio kalupa; 1 prizvedeni uljevni sustav, 2 kalupna šupljina, 3 kanal za temperiranje, 4 potiskivalo

Uljevni sustav povezuje cilindr za taljenje pomoću uljevnog tuljca kanala i ušća s kalupnom šupljinom. Proračun i dimenzioniranje uljevnog sustava vrlo su važni za uspješno odvijanje procesa. Posebno je bitan oblik i veličina ušća, suženja uljevnog kanala na ulazu u kalupnu šupljinu. Oblik ušća odabire se prema vrsti i obliku otpreska, pa ono može biti točkasto, plosnato, kružno, prstenasto, vrlo tanko (tzv. filmsko) itd. Ušće mora spriječiti povrat taline za vrijeme vraćanja pužnog vijka u početni položaj, spriječiti suviše veliko stlačivanje taline tijekom naknadnog tlačenja i omogućiti lagano odvajanje otpreska.

U masovnoj proizvodnji manjih otpresaka često se radi s kalupima s više jednakih kalupnih šupljina. Uljevni se sustav sastoji tada od više razdjelnih kanala, a važno je da se sve kalupne šupljine pune istodobno i ravnomerno, uz isti tlak i temperaturu taline.

Mehanizam jedinice za otvaranje i zatvaranje kalupa u manjim se strojevima sastoji od mehaničkog sustava poluga, dok je u većim strojevima opremljen jednim ili više hidrauličkih cilindara. Najveći mehanizmi ispoljuju silu zatvaranja približno 100 000 kN.

Već prema vrsti polimernog materijala koji se preradije injekcijskim prešanjem kalup treba održavati pri nekoj određenoj temperaturi (temperiranje kalupa). Ponekad je potrebno kalup i jače zagrijavati ili hladiti. Tako su tijekom preradbe konstrukcijskih plastomera potrebne visoke temperature kalupa, dok se u proizvodnji vrlo tanke ambalaže kalup mora hladiti rashladnim strojevima. Najprikladniji medij za temperiranje kalupa jest voda u otvorenim ili zatvorenim temperikalima, kojoj se po potrebi dodaju sredstva za sniženje ledišta ili za površenje vrelišta. To je najčešće etilenglikol, koji omogućuje da se voda upotrebljava i do temperature 140 °C.

U proizvodnji otpresaka debelih stijenki kalup nije potrebno puniti talinom pod visokim tlakom, već je za to dovoljan i tlak koji nastaje rotacijom pužnog vijka. Kalup se tada puni polagano, a njegov je volumen često i 3–5 puta veći od volumena kojim zauzima plastomerna talina u cilindru za taljenje. Po završetku punjenja dovoljan je i mali pomak pužnog vijka prema naprijed da bi se izbjeglo stezanje otpreska za vrijeme hlađenja. Tako se, npr., proizvode spremnici debelih stijenki od polietilena. Postupak se naziva intrudiranje.

Okolnosti su sasvim drugačije prilikom proizvodnje tankih otpresaka velike površine. Zbog uskog i dugog puta kojim talina mora proći pojavljuje se velik otpor strujanju taline u kalupu, pa su potrebni ekstremno veliki tlakovi. Zato se radi tako da se kalup puni talinom dok još nije sasvim zatvoren. Na kraju se kalup uz velik tlak potpuno zatvori, pa pokretni dio kalupa djeluje kao preša. To je injekcijsko izvlačenje.

**Injekcijsko prešanje duromernih smola.** Uspješan razvoj injekcijskog prešanja duromernih smola bitno je proširio područje primjene duromera, koje je niz godina bilo ograničeno upravo zbog nesavršenosti izravnog prešanja. Postupak injekcijskog prešanja duromernih smola posebno je konkurentan u proizvodnji otpresaka debelih stijenki. Zbog mnogo više temperature otpreska u trenutku napaštanja kalupa ciklus proizvodnje duromernog otpreska kraći je s obzirom na plastomerni otpresak jednakih debljina stijenki.

Za injekcijsko prešanje duromera može se upotrijebiti stroj koji služi i za injekcijsko prešanje plastomera. U lijevak ubrizgavalice ulazi duromerna smola za prešanje u obliku granula ili praha. Pužni vijak smješten u cilindru za taljenje dobavlja potrebnu količinu materijala u prednji dio cilindra, sabircnicu, a zatim se omekšani, plastificirani materijal potrebne viskoznosti ubrizgava u temperirani kalup. Temperatura je u cilindru za taljenje  $80\cdots120^{\circ}\text{C}$ , a temperatura kalupne šupljine  $180\cdots210^{\circ}\text{C}$ . Potrebna toplina nastaje predgrijavanjem i trenjem u cilindru za taljenje, zagrijavanjem kalupa te egzotermnom reakcijom umrežavanja. Potreban tlak ubrizgavanja iznosi  $90\cdots140\text{ MPa}$ , a naknadni tlak tijekom umrežavanja  $35\cdots75\text{ MPa}$ .

### Srašćivanje

Srašćivanjem se nazivaju postupci kojima se prah polimernog materijala prerađuje sinteriranjem. Pri povišenoj temperaturi čestice se praha spajaju (v. *Sinteriranje*), pa se u kalupu može proizvesti izradak od polimernog materijala, ili se predmeti od drugih materijala prevlače polimernim materijalom.

**Prevlačenje srašćivanjem.** Prevlačiti se mogu materijali koji se pri temperaturama srašćivanja ne tale, ne mijenjaju oblik i ne izgaraju. Većinom su to metali (čelik, željezo, bakar, mjeđ, bronca, aluminij i njegove legure), a od nemetala staklo i keramika. Prevlači se u prvom redu plastomerima, i to polipropilenom, poliamidima, poli(vinil-kloridom) i celuloznim acetobutiratom, ali se upotrebljavaju i duromeri (epoksidne smole i nezasićeni poliesteri).

**Vrložno srašćivanje** čest je postupak prevlačenja polimernim materijalom. Upuhivanjem zraka ili dušika kroz dno spremnika s prahom polimernog materijala održava se prah u lebdećem fluidiziranom sloju. U spremnik se uranja zagrijani predmet, pa se na njegovoj površini taloži i staljuje prah polimernog materijala. Debljina nastale prevlake ovisi o temperaturi predmeta i trajanju uranjanja. Tako se prevlače i zaštićuju mnogi metalni predmeti, npr. rešetke što služe kao police u hladnjacima.

**Elektrostatičko raspršivanje** praha slično je elektrostatičkom lakiraju. Između predmeta za prevlačenje i raspršivalice praha stvara se visokonaponskim generatorom električno polje, pa se čestice praha talože na vrući predmet.

U upotrebi je i štrcanje praha polimernog materijala *pomoću plamena*, koje se u principu ne razlikuje od poznatog štrcanja metalnog praha pomoću pištolja s plamenom. Ta je metoda posebno prikladna za prevlačenje velikih, nepokretnih i pričvršćenih metalnih predmeta, dijelova konstrukcija i sl.

**Srašćivanje u kalupu** umnogome je slično već opisanim metodama lijevanja plastomera i duromernih smola. Ono se u prvom redu primjenjuje za preradbu polimernih materijala koji i pri temperaturi višoj od tališta ne stvaraju izrazitu niskoviskoznu talinu (npr. visokomolekulni polietilen ili politetrafluoretilen). Kalupi se pune prahom, zatvaraju i zagrijavaju do potpunog staljivanja praha, a nakon hlađenja vade se čvrsti, kompaktni izraci. Međutim, često se srašćuje i prah plastomera koji se lako tale, i to ili u kalupu ili kao slobodan sloj na ravnoj podlozi. Tako se sloj praha zagrijava na limu do temperature koja je dovoljna samo za nepotpuno staljivanje, pa nastaju porozne ploče što služe kao filterske ploče, separacijske ploče u akumulatorima itd.

**Nasipno srašćivanje** primjenjuje se za izradbu šupljih predmeta. Kalup od čeličnog lima napuni se do vrha prahom polimernog materijala i zagrijava se u peći ili izravno plamenom. Prah se staljuje uz stijenke kalupa, a nestaljeni se prah iz unutrašnjosti kalupa izbacuje. Zagrijavanje se zatim nastavlja da bi površina izratka postala glatkom.

**Rotacijsko kalupljenje** vrlo je slično rotacijskom lijevanju. To je postupak rotacijskog srašćivanja u kojemu zagrijani kalup s prahom rotira u različitim smjerovima i prah se staljuje na njegovim stijenkama. Postupak je prikladan za izradbu šupljih tijela velikog obujma, kojima stijenke mogu biti sraštenе djelomično ili potpuno, izrađene i od više različitih slojeva ili od integralnih pjenastih materijala. Rotacijskim kalupljenjem, uz rotaciju u jednom smjeru, od praha se izrađuju i cijevi ili se srašćivanjem praha prevlači unutrašnjost već gotovih cijevi.

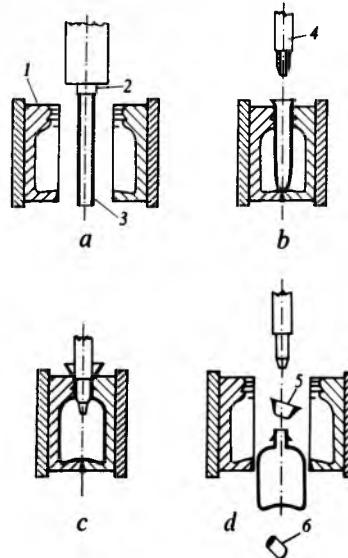
### Puhanje

Puhanje je vrlo važan stupnjeviti postupak preradbe plastomera preoblikovanjem, namijenjen izradbi šupljih tijela. To mogu biti zatvorena šuplja tijela (lopte, igračke) ili otvorena na jednom svom kraju (boce, spremnici). Puhanjem se proizvode predmeti od nekoliko mililitara do  $10\text{ m}^3$ , kakav je npr. spremnik za skladištenje mlijeka.

U prvom stupnju preradbe puhanjem se izrađuje pripremак (praobllokovanje), dok u drugom stupnju nastaje konačan oblik (preoblikovanje). U preradbi puhanjem razlikuju se ekstruzijsko puhanje, injekcijsko puhanje i puhanje ploča.

**Ekstruzijsko puhanje** najviše se primjenjuje. Tako se mogu preraditi mnogi plastomeri kao što su poliolefini, terpolimer akilonitril-butadien-stiren (ABS), kruti i savitljivi poli(vinilklorid), poliamidi itd. Proizvodi mogu biti osnosimetrični (boce), ali i nepravilna oblika, npr. ambalaža, spremnici za gorivo u vozilima, dijelovi namještaja.

Poluproizvod prve faze ekstruzijskog puhanja, pripremак, dobiva se iz ekstrudera u obliku gipke cijevi (sl. 28). Za manje proizvode, mase do  $1\text{ kg}$  i obujma do  $30\text{ L}$ , talina polimernog materijala istiskuje se iz ekstrudera kontinuirano. Ako se proizvode veći predmeti, talina se prvo ekstrudiranjem dobavlja u spremnik, a zatim se u kratkom vremenu istisne u gipku cijev. Dio cijevi se zatim okružuje kalupom izrađenim od lakog metala radi djelotvornog odvođenja topline. Kalup se zatvara i pri tom se jedan kraj cijevi, obično donji, kalupom prignjeći i zavari. Na drugom se kraju cijev odreže i u nju ulazi puhalo. Utiskivanjem puhalu oblikuje se grlo budućeg proizvoda. Kroz puhalo se zatim upuhuje stlačeni zrak pod tlakom do  $1\text{ MPa}$ , koji cijev širi i potiskuje do stijenki kalupa. Kalup mora biti tako izrađen da se lako može ukloniti zrak koji se prije upuhivanja nalazio u prostoru između cijevi i zatvorenog kalupa. Hlađenje proizvoda često je dugotrajno. Da bi se ono ubrzalo, može se umjesto stlačenog zraka dovoditi puhalom i ukapljeni ugljik-dioksid ili dušik.



Sl. 28. Proizvodnja boca ekstruzijskim puhanjem. a) ekstrudiranje pripremaka, b) zatvaranje kalupa, c) proizvod oblikovan u kalupu nakon puhanja, d) izbacivanje proizvoda; 1) kalup, 2) izlaz iz ekstrudera, 3) priprem (gipka cijev), 4) puhalo, 5) srh grla, 6) srh dna

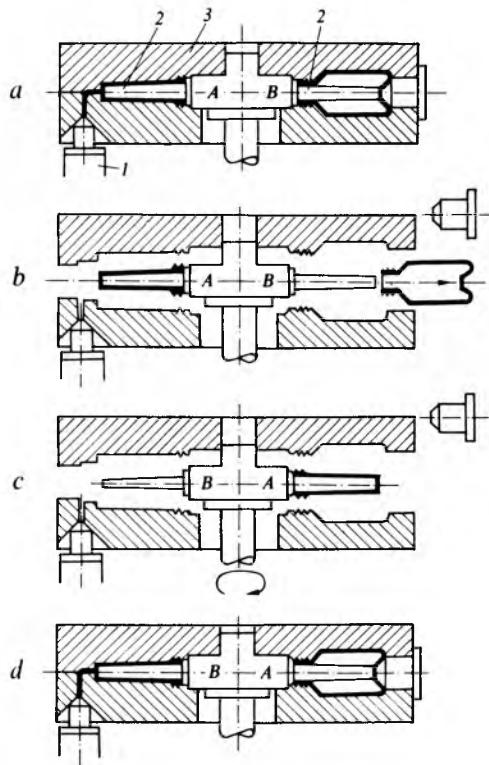
Zatvorena šuplja tijela izrađuju se tako da se zatvaranjem kalupa prignjeće i zavare oba kraja gipke cijevi. Tankom cjevicom na vrhu puhalo priprem se probuši i upuhuje se stlačeni zrak, a po izvlačenju cjevčice otvor se zavari.

Postrojenje za ekstruzijsko puhanje može se lako automatsirati. Tako se u jednom satu može izraditi do 1000 manjih predmeta. U proizvodnji boca radi se s okretnim postoljem s više kalupa, pa se na sat proizvodi i 2000-3000 boca.

Postoji još nekoliko varijanti ekstruzijskog puhanja, od kojih je najvažnije razvlačno puhanje. Ekstruzijski proizveden pripremak napuhuje se u 2 stupnja, pri čemu se dvoosno razvlači, pa se time povišuju svojstva proizvoda.

**Injekcijsko puhanje** primjenjuje se u izradbi šupljih tijela nepropusnih za plinove i s kvalitetnom površinom. Takvi se proizvodi mnogo upotrebljavaju u medicini i kozmetici, a služe i za izradbu različite ambalaže. Injekcijskim puhanjem prerađuje se polistiren, poli(vinil-klorid), poliakrilonitrit, polikarbonat i polipropilen, a posljednjih je godina posebno porasla primjena poli(etilen-terefatalata) za izradbu boca za gazirana pića. Postoje dvostupnjeve linije za puhanje do 15000 boca volumena 0,5 litara.

I injekcijsko se puhanje sastoji od dvije radne faze. U prvoj se pripremak izrađuje injekcijskim prešanjem. Talina se ubrizgava u kalup gdje se nalazi jezgreno puhalo (sl. 29). Po završenom prešanju otpresak ostaje na jezgri i prenosi se, najčešće okretanjem jezgre, u kalup za puhanje. Kroz jezgru puhalo upuhuje se zatim stlačeni zrak i proizvod se dalje oblikuje kao što je opisano za ekstruzijsko puhanje. Međutim, za razliku od ekstruzijskog puhanja, proizvodi injekcijskog puhanja kvalitetnije su površine jer nemaju zavarenih rubova. Zbog toga nema ni srha niti otpadnog materijala.



Sl. 29. Automatsko injekcijsko puhanje. a) ubrizgavanje (A) i puhanje (B), b) otvaranje kalupa i izbacivanje proizvoda (B), c) okretanje jezgrena puhalo, d) ubrizgavanje (B) i puhanje (A); 1 izlaz iz ubrizgavalice, 2 jezgrena puhalo, 3 kalup

**Izradba šupljih tijela** od ploča stariji je postupak puhanja. Dvije ploče od polimernog materijala sastavljene na gnječenim rubovima učvrste se i među njih se upuše vodena para. Zbog topline gnječeni se rubovi zavare. Tako se, npr., proizvode celuloidne lutke i loptice za stolni tenis.

#### Oblikovanje

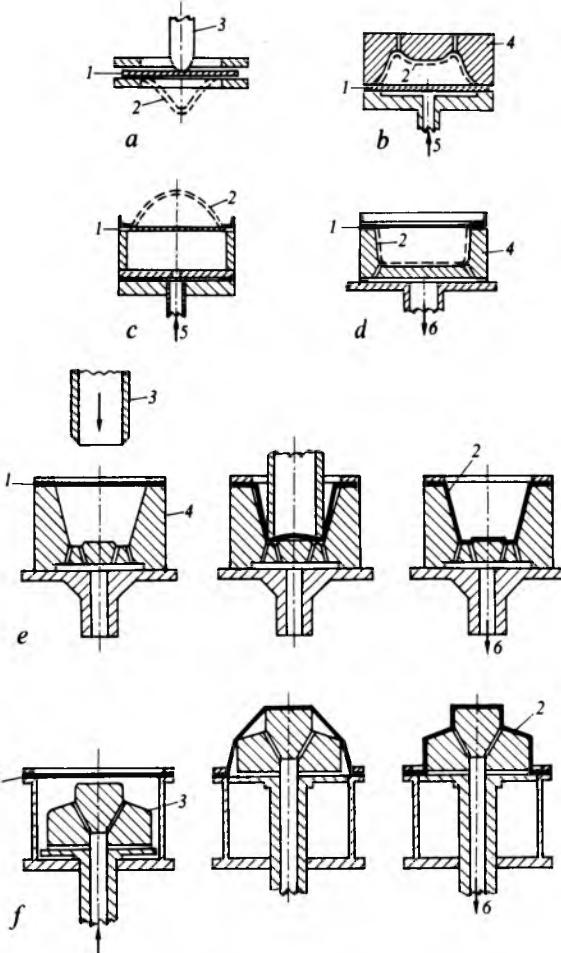
Oblikovanje je ciklički postupak preradbe polimera tijekom kojeg se bez odvajanja čestica mijenja oblik (preoblikovanje) polimernog pripremka (ploča, filmova, folija). Tako se izrađuju mnogi predmeti malih izmjera (npr. čašice za crnu kavu), ali i vrlo veliki proizvodi (čamci, velike posude). Oblikovati se može u toploj i hladnoj stanju, a pretežni je dio postupaka na-

mijenjen oblikovanju plastomera. Oblikovanje je proizvoda od duromera i plastomera rijetko i ograničeno na neke jednostavnije postupke.

**Toplo oblikovanje plastomera.** Za toplo oblikovanje prikladni su mnogi plastomeri. To su u prvom redu polistiren (kompaktan i pjenasti), terpolimer akrilonitril-butadien-stiren, polietilen niske i visoke gustoće, polipropilen, poli(metil-metakrilat), cijepljeni polimer, stiren-butadien, celulozni acetat, celulozni acetobutirat, poli(vinil-klorid) i drugi. Kao pripremci za toplo oblikovanje služe filmovi, folije ili ploče isječene iz ekstrudiranih ili kalandriranih trakova.

Da bi se mogao toplo oblikovati, pripremak mora biti u gumastom stanju. Zato se ponekad još neohlađeni trak dovodi izravno do uređaja za oblikovanje, no češće se pripremak mora zagrijati, najčešće obasjavanjem infracrvenim zrakama ili dodirom sa zagrijanim dijelom uređaja.

Od postupaka toplog oblikovanja najproširenije je *razvlačenje*, koje može biti uzrokovano mehaničkim pritiskanjem, tlakom zraka ili djelovanjem podtlaka, te njihovom kombinacijom. Najčešći su sljedeći postupci oblikovanja razvlačenjem: nezagrijani pripremak oblikuje se slobodno (tj. bez matrice) pritiskanjem zagrijanog žiga (sl. 30a), zagrijani se pripremak tiska stlačenim zrakom u matricu (sl. 30b) ili se oblikuje slobodno (sl. 30c), uvlači se u matricu zbog podtlaka u njoj (sl. 30d), tiska se žigom u matricu iz koje se izvlači zrak, pa se pripremak uz matricu tjesno priljubljuje (sl. 30e) ili se razvlači žigom u kojem vlada podtlak, pa se priljubljuje uz žig i poprima njegov oblik (sl. 30f).

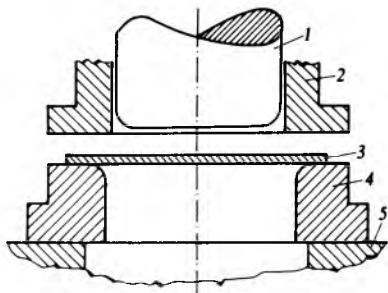


Sl. 30. Postupci toplog oblikovanja plastomera. a) slobodno oblikovanje žigom, b) oblikovanje stlačenim zrakom u matrici, c) slobodno oblikovanje stlačenim zrakom, d) oblikovanje u matrici uz podtlak, e) oblikovanje u matrici uz žig i podtlak, f) oblikovanje na žigu uz podtlak; 1 pripremak, 2 konačni oblik izratka, 3 žig, 4 matrica, 5 dovod stlačenog zraka, 6 podtlak

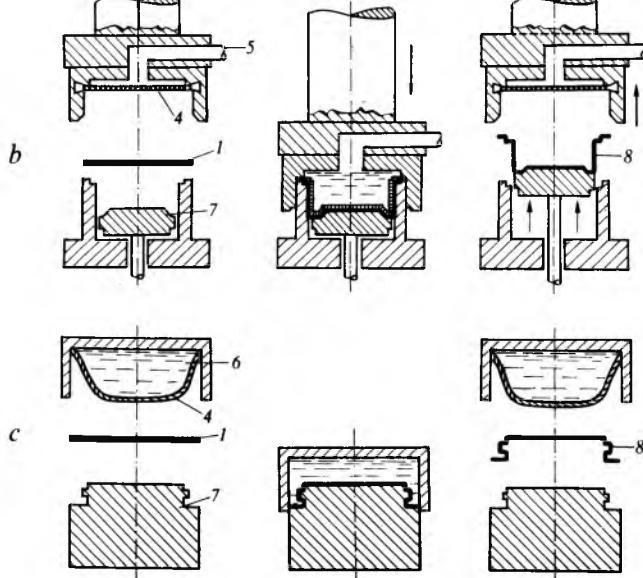
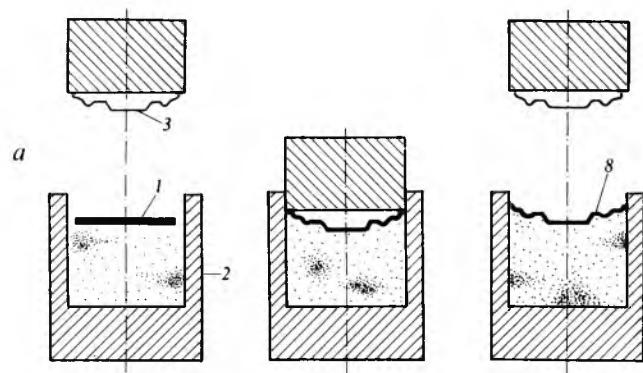
**Hladno oblikovanje plastomera** temelji se na hladnom tečenju materijala. Za to su potrebna dovoljno visoka mehanička napre-

zanja da bi se ostvarila plastična deformacija. Materijal prikladan za hladno oblikovanje ne smije biti krhak i mora imati visoki modul elastičnosti. Takvi su materijali polietilen, polipropilen, polikarbonat, poli(vinil-klorid), terpolimer akrilonitril-butadien-stiren, polioksimetilen, poliamidi, celulozni acetat, polietrafluoretlen i poli(1-buten).

Oblikovati se može pri sobnoj temperaturi, i to valjanjem, dubokim vučenjem, prešanjem, istiskivanjem i izvlačenjem, ili pri temperaturama nižim od tališta kristalita. Tako se polipropilen, polietilen visoke gustoće i polioksimetilen kuju pri 150–160 °C, a polipropilen se osim toga pri toj temperaturi može oblikovati i gumenom vrećom, istiskivanjem, utiskivanjem, valjanjem i udarnim prešanjem. Pri temperaturi 205 °C mogu se izvlačiti staklom ojačani polipropilen, kruti poli(vinil-klorid) i kopolimer stiren-akrilonitril.

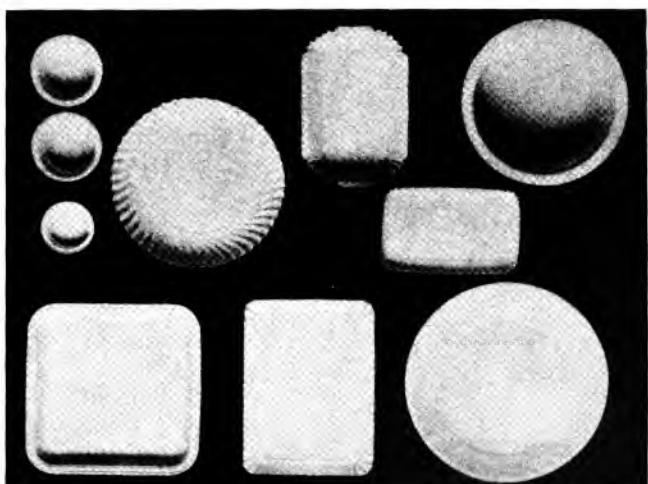


Sl. 31. Duboko vučenje plastomera. 1 žig, 2 držalo, 3 pripremak, 4 provlačni prsten, 5 stol preše



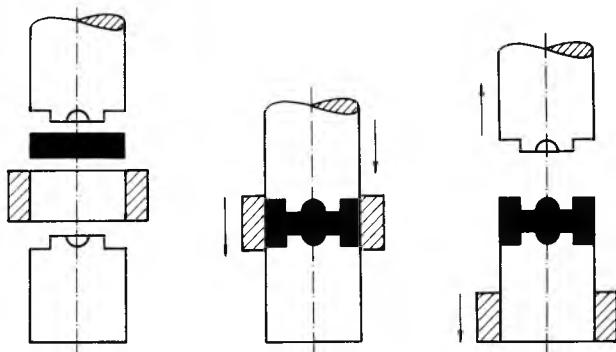
Sl. 33. Postupci prešanja gumom. a prešanje na gumenom jastuku, b prešanje gumenom membranom uz dovod vode, c prešanje gumenom membranom pod vodenim spremnikom; 1 pripremak, 2 gumeni jastuk, 3 žig, 4 gumaena membra, 5 dovod vode, 6 vodenii spremnik, 7 postolje, 8 izradak

Dubokim vučenjem izrađuju se pretežno cilindrični predmeti (sl. 31), ali je moguća i reprodukcija finih detalja, pa se tako izrađuje nakit, dugmad, medalje i sl. (sl. 32).



Sl. 32. Proizvodi izrađeni profiliranim dvostrukim alatima hladnim dubokim vučenjem

Za izradu predmeta velike površine primjenjuju se postupci prešanja gumom (sl. 33). Prešati se može na gumenom jastuku pomoći žiga ili se preša gumenom membranom. Iznad membrane nalazi se voda, pa membrana oblikuje polimerni pripremak pritišćući ga na profilirano postolje.



Sl. 34. Izradba kola kovanjem plastomera

Mnogi se predmeti oblikuju kovanjem u temperiranim kalupima (sl. 34). Za kovanje se upotrebljavaju hidrauličke preše s tlakovima 40–70 MPa.

#### Proizvodnja pjenastih polimernih materijala

Pjenasti polimerni materijali bitno se prema strukturi razlikuju od masivnih. Njihov se kostur sastoji od finih membrana, što su ujedno i stijenke čelija raspoređenih po čitavom materijalu. Čelije su ispunjene zrakom ili nekim drugim plinom i mogu biti različitih veličina, otvorene ili zatvorene. Čelije se u polimernom materijalu najčešće stvaraju pomoću sredstava za pjenjenje (pjenila) koja se dodaju polimernom materijalu prije preradbe. Čvrsta pjenila otpuštaju plinove (dušik, ugljik-dioksid) pri temperaturi preradbe. Kapljevita sredstva, npr. niskovružni ugljikovodici i halogenirani ugljikovodici, topljiva su u materijalu, a pri temperaturama preradbe isparuju. Plinovita pjenila (dušik, ugljik-dioksid) upuhuju se pod tlakom u rastaljeni ili polimerizirajući materijal, a mogu se u materijalu stvoriti i kao jedan od produkata reakcije polimerizacije.

Među pjenastim polimernim materijalima najvažniji su pjenasti polistiren, poliuretan, poli(vinil-klorid) i polietilen, te pjenasta karbamidna i fenolformaldehidna smola. Više o njihovim svojstvima i postupcima proizvodnje nalazi se u opisu tih osnovnih polimernih materijala u članku *Polimerni materijali*.

### Izradba ojačanih proizvoda od nezasićenih poliestera

Ojačanim proizvodima nazivaju se proizvodi od duromera, rjeđe od plastomera, ojačani vlaknastim materijalom. Takvi polimerni materijali ističu se poboljšanim mehaničkim svojstvima, koja, uz ostalo, ovise o vrsti, količini i orijentaciji ugrađenih vlakana te o proizvodnom postupku. Od njih se izrađuje mnoštvo različitih proizvoda, od sitne robe do velikih izradaka, kao što su trupovi čamaca i jahti, kabine za cestovna vozila, cisterne, kade i sl.

Oko 85% polimernog materijala koji se upotrebljava u izradbi ojačanih proizvoda čine *nezasićeni poliesteri*, a ostatak su uglavnom epoksidne smole i neki plastomeri. Nezasićeni poliesteri, najvažniji polimerni materijali za izradbu ojačanih proizvoda, ubrajaju se u duromere. Konačni izraci od nezasićenih poliestera nastaju, dakle, preradom neumreženih poliesterskih smola u čvrsti duromerni materijal. Općenito se takve smole prvo otapaju u sredstvu za umrežavanje i otapanje, najčešće u stirenu. Otopini se zatim dodaje peroksid, koji se raspada pri povišenim temperaturama (toplo umrežavanje) ili posredovanjem ubrzavala (hladno umrežavanje) u radikale i potiče umrežavanje materijala (v. poglavje o nezasićenim poliesterima u članku *Polimerni materijali*). Reakcijska smjesa sadrži i brojne dodatke: punila, stabilizatore, bojila, sredstva za uguščivanje, sredstva protiv gorenja itd.

Od vlaknastih materijala za izradbu ojačanih proizvoda najviše upotrebljavaju staklena vlakna (v. *Vlakna*), pa je njima ojačano čak 90% svih ojačanih proizvoda. Staklena se vlakna primjenjuju u obliku pletiva, tkanine ili struka (rovinga). Njihov je promjer najčešće  $10\text{--}15 \mu\text{m}$ , a prije upotrebe se apretiraju. Apretura obično sadrži mazivo te sredstva za stvaranje filma na vlaknu i za prianjanje. Posljednjih su godina iskušana i neka nova vlakna (grafitna, borna). Međutim, zbog vrlo visoke cijene upotreba tih vlakana ograničena je za sada uglavnom samo na područje raketne tehnike i svemirskih letova.

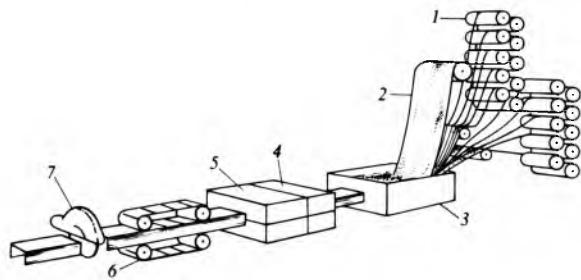
Među najvažnije postupke izradbe ojačanih proizvoda ubrajaju se različita laminiranja, namotavanje, štrcanje, centrifugalno lijevanje, prešanje itd.

**Dodirni (ručni) postupak laminiranja** najstariji je postupak, posebno prikladan za male proizvodne serije srednjih do vrlo velikih izradaka. Stlačivanje i oblikovanje je ručno i relativno jednostavno. Na kalup premazan sredstvom za lakše odvajanje prvo se kistom nanese sloj smole spremne za umrežavanje, ali bez ojačala i punila. Zatim se redom nanose slojevi staklenog pletiva ili tkanine natopljeni hladnoumrežavajućom smolom, a valjkom se istiskuje zrak zadržan između slojeva. Smola bez ojačala i punila čini i završni sloj u debljinu dovoljnoj da pokrije staklene ojačanje. Tako se dobije slojeviti izradak, *laminat*. Kalupi za ručno laminiranje su otvoreni i nastoje se graditi jednostavno i od jestina materijala, od drveta ili kojega polimernog materijala, rjeđe od metala. Međutim, takvi se kalupi mnogo brže troše i ne mogu se upotrebljavati u proizvodnji za više izradaka.

**Pretlačno i podtlачno oblikovanje laminata** nešto je savršenije i brže od jednostavnog ručnog postupka. Smola i vlakno nanose se na kalup i stvoreni se laminat prekriva elastičnom folijom (vrećom) od gume, polietilena ili sličnog materijala. Laminat se zatim umrežuje i konačno se oblikuje kombiniranim djelovanjem pretlaka (stlačenog zraka) i podtlaka. Slično se radi i u velikim autoklavima uz veći pretlak (do  $0.9 \text{ MPa}$ ).

**Namotavanje** se primjenjuje u proizvodnji cilindričnih šupljih tijela različite duljine, od predmeta dugačkih nekoliko centimetara do uličnih rasvjetnih stupova. Vlaknati materijal u obliku struka ili traka prolazi kroz kadu i natapa se smolom, a zatim se namotava na rotirajuću jezgru, koja se kasnije može rastaviti ili uništiti. Kut namotavanja može se po potrebi različito podešiti, namotavati i oko polova jezgre i sl.

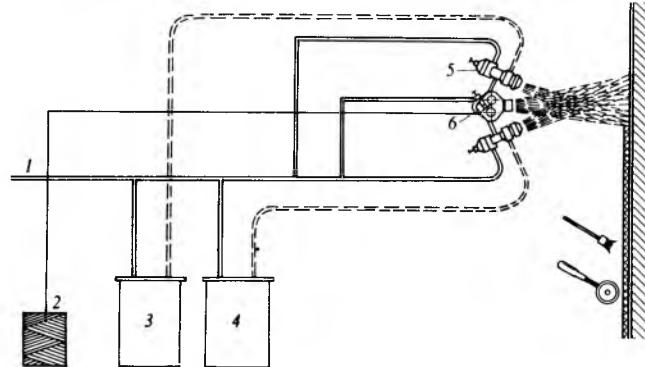
**Povlačno ekstrudiranje**, pultrudiranje, prikladno je za masovnu izradbu jednoosnih punih ili šupljih beskonačnih profila. Struk i staklene pletivo natapaju se smolom, prolaze kroz mlaznicu za oblikovanje, zagrijavaju se u protočnoj stazi i umrežuju. Povlačni valjci izvlače izradak, koji se zatim reže na potrebnu duljinu (sl. 35).



Sl. 35. Povlačno ekstrudiranje. 1 namotaji struka, 2 staklene pletivo, 3 kada sa smolom, 4 kalup za oblikovanje, 5 zagrijani čelični kalup, 6 povlačni valjci, 7 kružna pila

**Kontinuirano laminiranje** služi za proizvodnju valovitih ploča. Na pokretni trak nanoši se smola i rezano staklene vlakno, a zatim se tako formirani putujući trak prekriva drugom folijom. Na početku procesa umrežavanja trak prolazi kroz poseban uređaj za stvaranje poprečnog ili uzdužnog valovitog profila. Tako, npr., poprečni valoviti oblik stvaraju parovi valjaka raspoređeni naizmjениčno u dvije različite ravnine.

**Štrcanje vlakana** djelomično je mehaniziran postupak, u kojem se na ravnu ploču ili kalup pomoću stlačenog zraka štrca smola i staklene vlakno. Smola se nalazi u dva spremnika, u jednom pomiješana s umrežavalom, u drugome s ubrzavalom. Te se dvije smjese štrcaju odvojene iz dvostrukog pištolja, a istodobno se štrca i vlakno u obliku struka, pa se sve te komponente spoje, umrežuju i očvršćuju tek na površini kalupa. Pri tom se uključeni zrak mora ručno istiskivati valjkom (sl. 36).



Sl. 36. Štrcanje vlakana. 1 dovod stlačenog zraka, 2 struk, 3 smola s umrežavalom, 4 smola s ubrzavalom, 5 mlaznica, 6 rezalo vlakna

**Centrifugalnim lijevanjem** izrađuju se ojačani cilindrični šupljii predmeti, u prvom redu ojačane cijevi. Staklena tkanina ulazi se u cilindrični kalup, a zatim se u unutrašnjost kalupa uvodi smola spremna za umrežavanje. Djelovanjem centrifugalne sile smola prodire prema stijenkama kalupa, natapa staklene ojačanje i u njemu se umrežuje. Veliki kružni spremnici izrađuju se tako da se smola i ojačanje nanose štrcanjem na unutrašnju plohu rotirajućeg kalupa.

**Izravno se prešanje** primjenjuje za izradbu kvalitetnih ojačanih proizvoda u velikim serijama. Izravno prešanje se ne razlikuje mnogo od već opisanog postupka preradbe neojačanih duromera i plastomera. Razlike uglavnom postoje samo u pripremi materijala prije izravnog prešanja. Na temelju toga razlikuje se prešanje predimpregnirane mješavine i mokro prešanje.

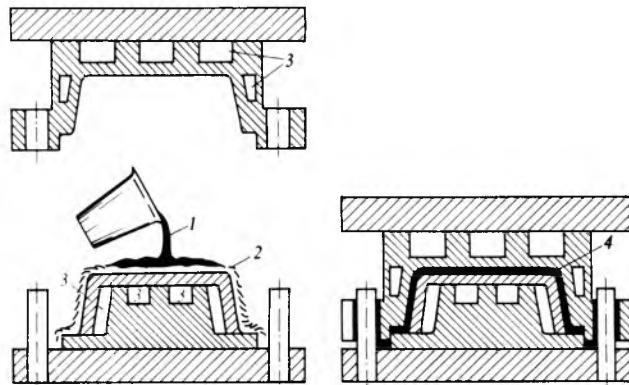
**Prešanje predimpregnirane mješavine.** Predimpregnirana mješavina (prepreg) sadrži sve komponente potrebne za izradbu otpreska. Radi se, dakle, o vlaknatom materijalu natopljenom smolom spremnom za umrežavanje uz dodatak punila, pigmenata i ostalih primjesa. Smola je ugušena dodatkom magnezij-oksida.

Predimpregnirana mješavina može biti u obliku ploča, dugačkih traka ili tijesta. Ploče se izrađuju impregniranjem većih komada staklenih tkanina. Dugačke trake nastaju nanošenjem smole s dodacima na pokretni noseći trak na koji se zatim nanosi rezano staklene vlakno. Prije izravnog prešanja ploče ili trake režu se na potrebnu veličinu i oblik te ulažu

u kalupe. Smola se umrežuje u zatvorenom kalupu povišenjem temperature i stvara se čvrsti ojačani otpresak.

Predimpregnirana mješavina u obliku *tijesta* priprema se u gnjetilici od smole i kratkosjećenog staklenog vlakna. Od *tijesta* se prvo ekstrudiranjem dobiva pripremak (užad, trupci), koji se prerada izravnim, posrednim ili injekcijskim prešanjem.

**Mokro prešanje.** U oblikovani kalup ulaže se vlaknati materijal, koji je od staklenog pletiva ili tkanine već izrezan na potrebnu veličinu i oblik. Može se raditi i tako da se od staklenih vlakana duljine 2–5 cm prvo načini pripremak (suhi predoblik) željene debljine cijeđenjem na situ koje je približno savijeno na oblik kasnijeg proizvoda, a zatim se takav pripremak ulaže u kalup.



Sl. 37. Mokro prešanje ojačane poliesterske smole. 1 smola, 2 suhi predoblik od vlaknatog materijala, 3 kanali za zagrijavanje kalupa, 4 ojačani otpresak

Na vlaknati materijal u kalupu lijeva se zatim smola sa svim potrebnim dodacima (sl. 37). Prilikom zatvaranja kalupa istjeruje se zrak i smola se jednoliko širi i natapa vlaknato ojačanje. Za hladno prešanje (temperatura 20–60 °C) u smolu se dodaje umrežavalo i ubrzavalo, pa umrežavanje započinje ubrzo po zatvaranju kalupa. Smola za toplo prešanje ne sadrži ubrzavalo, već se umrežavanje postiže povišenjem temperature kalupa na 80–120 °C uz tlak 0,5–5 MPa.

LIT.: R. V. Milby, Plastics Technology. McGraw-Hill, New York 1973. — H. Käuer, Arbeiten mit Kunststoffen. Springer Verlag, Berlin: Band 1, 1978; Band 2, 1981. — G. Menges, Einführung in die Kunststoffverarbeitung. Carl Hanser Verlag, München 1979. — G. Menges, Werkstoffkunde der Kunststoffe. Carl Hanser Verlag, München 1979. — Z. Tadmor, C. G. Gogos, Principles of Polymer Processing. John Wiley and Sons, New York 1979.

I. Čatić

**POLUVODIČI**, materijali kojima su električna svojstva različita od električnih svojstava metala i izolatora. Posebnost je poluvodiča povećanje njihove električne provodnosti (specifične vodljivosti) porastom temperature u širokom temperaturnom području. U vodičima kao što su metali (osim kod nekih slitina) ona se smanjuje porastom temperature sve do tališta.

Naziv *poluvodiči* potječe od toga što se vrijednost električne provodnosti prvih poznatih poluvodiča pri sobnoj temperaturi nalazi između te vrijednosti vodiča i izolatora (v. *Elektronika, sastavni dijelovi*, TE 4, str. 472). Međutim, vodiči i poluvodiči se razlikuju prema porijeklu slobodnih nosilaca elektriciteta, a ne po vrijednosti električne provodnosti. I jedni i drugi mogu biti bolje vodljivi ili slabije vodljivi (tako da se s obzirom na primjenu mogu smatrati gotovo izolatorima).

**Kristalni poluvodiči** su osnova suvremenih električnih elemenata (dioda, tranzistora i mnogih drugih) i integriranih električnih sklopova koji su 1960-ih godina gotovo potpuno potisnuli iz upotrebe elektronske cijevi. Zato se suvremena elektronika često naziva i poluvodičkom elektronikom.

Još je 1874. njemački fizičar F. Braun zapazio da se kristali metalnih sulfida i oksida u strujnom krugu ponašaju kao električni ventili. U to doba to nije imalo nikakvu praktičnu primjenu, pa je to otkriće ostalo nezapaženo.

Pioniri radio-tehnike u svojim su prvim pokusima kao detektor (demodulator) upotrijebljivali mnogo manje osjetljive ventile: koherer ili fritter (E. Branley 1890), magnetski detektor (G. Marconi 1901/2), termički detektor ili bolometar (B. W. Feddersen), te elektrolitički detektor (G. Ferrie i W. Schrömilch 1902/3).

Godine 1904. britanski inženjer J. A. Fleming konstruirao je na temelju Edisonovih opažanja elektronsku cijev diodu. Dioda je pouzdan detektor za profesionalnu upotrebu, ali vrlo skup u izradbi i upotrebi.

**Kristalni detektor** na temelju Braunova otkrića počeli su upotrebljavati tek 1906., i to neovisno američki general Dunwoody i njemačka tvrtka Telefunken. Zbog jednostavnosti i vrlo dobrih električnih svojstava kristalni se detektor počeo odmah mnogo upotrebljavati. Sastoјao se od grumeniča prikladnog kristala (karborund, galenit, pirit, cinkit i mnogi drugi) na koji je bio prisojen metalni šiljak ili drugi kristal. Istraženi su mnogi parovi kristal—metal koji su pokazivali ventilsko djelovanje. Nastale su također i mnoge teorije (termoelektrična, elektrolitička, elektrostatička) kojima se pokušalo tumačiti ventilsko djelovanje.

No, uz sva dobra svojstva kristalni je detektor imao, posebno za profesionalnu upotrebu, i velik nedostatak. Ventilsko je djelovanje, osim u paru kristal—metal, ovisno i o mjestu na kojem metalni šiljak dodiruje kristal, pa i o sili kojom pritiše. Položaj šiljaka je mehanički nestabilan i lako se potresanjem poremeti.

Izumom elektronske cijevi triode (Lee de Forest, 1906/7), koja osim što je detektor može i pojčavati, kristalni detektor tokom prvoga svjetskog rata izlazi iz profesionalne upotrebe. S razvojem radio-difuzije 1920-ih godina kristalni se detektor počinje ponovno na velikoj upotrebljavit u najjednostavnijim radio-prijamnicama, ali uskoro su ga zamjenile sve jeftinije i bolje elektronske cijevi: trioda, tetroda, pentoda i dr., na kojima se razvila elektronika u većini svojih primjena.

Još je samo poneko eksperimentirao s kristalnim detektorem. Tako je ruski inženjer O. V. Losev 1919/23 pomoću prednapona načinio oscilator sa cinkitom. U tzv. *kristadinskom prijamniku* na pragu osciliranja takav je kristalni detektor vrlo osjetljiv, a pri osciliranju može primati nemoduliranu telegrafiju. Cinkitni kristalni detektor je prethodnik mnogo kasnije konstruirane tunnelne diode.

Godine 1928. J. Lillienfeld izradio je pomoću bakar-sulfida element koji je prethodnik današnjem MOSFET-u (v. *Impulsna i digitalna tehniku*, TE 6, str. 436), a 1935. O. Heil je pomoću različitih poluvodiča izradio element koji je prethodnik današnjem FET-u (v. *Elektronika, sastavni dijelovi*, TE 4, str. 483). C. Zener (1935) istražuje posebna svojstva poluvodiča na kojima se osniva današnja Zenerova dioda. Oko 1935. razvijeni su i električni ventili s bakrenim ili selenskim oksidom, s nazivima Westector (SAD) i Sirutor (Njemačka).

Tek je razvoj radara prelaskom na sve više frekvencije, na kojima zbog parazitnih kapaciteta i induktiviteta elektronska cijev više ne može raditi, ponovno potaknuo istraživanja kristalnih dioda. Tako su oko 1938. konstruirani stabilni kristalni detektori pomoći germanijskog kristala. Takav je element načinjen zataljivanjem metalnog šiljka na pločicu germanijskog kristala i nazvan je *kristalnom diodom*.

Poslije drugoga svjetskog rata u Bell Telephone Laboratories grupa fizičara pod vodstvom W. Shockleyja istraživala je svojstva poluvodičkih kristala. J. Bardeen i W. Brattain zapazili su 1947/48. na germanijskom kristalu, spojenom pomoću prislonjenih šiljaka u dva strujna kruga, pojčavacko djelovanje. Taj element prema engl. *transfer resistor* nazvali *tranzistorom*. Bio je to revolucionarni pronašlačak, na kojemu se osniva suvremena elektronika.

W. Shockley je 1950. razvio slojni tranzistor sastavljen od triju slojeva poluvodičkog kristala, i tek se takav tranzistor mogao serijski proizvoditi za komercijalnu upotrebu.

Godine 1956. su za izum tranzistora W. Shockley, J. Bardeen i W. Brattain dobili Nobelovu nagradu.

Na temelju tih otkrića razvila se poluvodička tehnologija kojom se proizvode brojni poluvodički električni elementi: tranzistor s efektom polja ili FET (Shockley, 1952; S. Teszner, 1958), tunnelna dioda (L. Esaki, 1958), sunčana ćelija (D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, 1954), svijetleća dioda ili LED (J. W. Allen i P. E. Gibbons, 1960; N. Holonyah, 1962), poluvodički laser (R. N. Hall i dr., 1962) i mnogi drugi koji su gotovo potpuno potisnuli iz upotrebe elektronske cijevi.

Konačan oblik današnji električni uređaji dobivaju izumom integriranih sklopova (G. W. A. Dummer, 1952; J. S. Kilby, 1959) i mikroprocesora (1974).

Z. Jakobović

**Atomska struktura poluvodiča.** Poluvodički materijali jesu prirodni elementi, prirodni kemijski spojevi ili umjetno načinjeni spojevi. Atom takva materijala vezan je s drugim atomom istog ili drugog elementa preko elektrona. Dok je u mnogim kemijskim spojevima (npr. natrij-klorid, NaCl) ta veza ostvarena predajom elektrona od jednog atoma i prihvatanjem elektrona od drugog atoma, u elementima u sredini periodnog sustava elemenata nema tendencije ni predaje, ni prihvatanja elektrona pojedinih atoma. U tim elementima atomi se međusobno povezuju stvaranjem zajedničkih elektronskih parova, u kemiiji poznato kao kovalentna veza (v. *Kemija*, TE 7, str. 14). U takvoj atomskoj vezi nema slobodnih elektrona ni iona koji bi mogli prijetiti vodenju električne struje.

U pojedinom atomu elektroni imaju određenu energiju s obzirom na jezgru atoma (nalaze se na određenim energetskim razinama). U jednoj energetskoj razini mogu se nalaziti samo dva elektrona, ali različitih spinova (Paulijev princip). Ako se atomi međusobno toliko približe da čine tekućinu ili čvrsto