

pala ili elektrolita. Polymer tada koagulira, pa se lako odvaja, pere vodom, preša i suši.

Prednost je polimerizacije u emulziji u tome što su u mnogim područjima primjene polimerni lateksi vrlo pogodni finalni proizvodi, pa polymer nije potrebno izolirati iz emulzije. Tako se, npr., lateksi upotrebljavaju u industriji boja i lakova, ljepila, sredstava za kaširanje i impregnaciju papira, za obradbu kože, tekstila i sl. Osim toga, za razliku od polimerizacije u otopini, viskoznost lateksa neovisna je o molekularnoj masi polimera. Tako se mogu postići velike koncentracije uz malu viskoznost, što olakšava miješanje, prijelaz topline i transport materijala kroz pumpe i cjevovode. Kako se emulzijska polimerizacija provodi u vodi, eliminirani su problemi regeneracije i rukovanja otapalima, a smanjena je i opasnost od požara. Međutim, izbor monomera koji polimeriziraju u emulziji ograničen je time što monomer ne smije biti topljiv u vodi. Osim toga, polymer nikada nije tako čist kao prilikom polimerizacije u masi i u suspenziji.

Polimerizacija u emulziji mnogo se primjenjuje, u prvom redu za pripravu kopolimera, od kojih je najvažniji kopolimer stirena i butadiena (SBR), koji je najvažniji sintetski kaučuk (v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 746).

LIT.: C. S. Marvel, An Introduction to the Organic Chemistry of High Polymers. John Wiley and Sons, New York 1959. — H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley-Interscience, New York 1964—1970. — R. W. Lenz, Organic Chemistry of Synthetic High Polymers. Wiley-Interscience, New York 1967. — G. Odian, Principles of Polymerization. McGraw-Hill, New York 1970. — W. Billmeyer, Jr., Textbook of Polymer Science. John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1971. — B. Vollmert, Polymer Chemistry. Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin 1973. — H. R. Allcock, F. W. Lampe, Contemporary Polymer Chemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1981.

D. Fleš

POLIMERNI MATERIJALI, tehnički upotrebljive tvari kojima osnovu čini polymer. Vrlo se rijetko polimerni materijali sastoje samo od polimera u izvornom obliku (v. *Polimeri*), već obično sadrže brojne dodatke za poboljšavanje svojstava. Različitim metodama prerađuju se polimerni materijali u gotove proizvode, često i u kombinaciji s drugim polimerima ili s drugim vrstama materijala (v. *Polimerni materijali, preradba*).

Polimerni se materijali ubrajaju među najvažnije tehničke materijale današnjice. Osim što služe kao zamjena za uobičajene materijale, metale, drvo, keramiku i staklo, njihov nagli razvoj u proteklih pedesetak godina ubrzao je i napredak mnogih drugih područja ljudske djelatnosti. Primjena polimernih materijala u oblasti ambalaze, elektroindustrije i elektroničke industrije, u kemijskoj industriji, brodogradnji, transportu, avionskoj industriji, građevinarstvu, poljoprivredi i oblastima široke potrošnje danas je prijeko potrebna i nezamjenjiva.

Polimerni se materijali mogu svrstati u prirodne, modificirane prirodne i sintetske.

Najvažniji prirodni polimerni materijal je celuloza (v. *Celuloza*, TE 2, str. 564), a vrlo su važni i svila, vuna, prirodni kaučuk (v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 742), prirodne smole (v. *Prirodne smole*), kazein, masna ulja te različiti anorganski polimeri (najčešće silikati; v. *Silicij*).

Modificirani prirodni polimeri jesu celulozni derivati (v. *Celulozni derivati*, TE 2, str. 581), derivirani prirodni kaučuk (klorirani poliizopren), kazeinski derivati i dr.

Sintetski polimerni materijali proizvode se kemijskim reakcijama (v. *Polimerizacija*) od monomera dobivenih uglavnom od nafte, zemnog plina ili ugljena. S obzirom na svoju primjenu razvrstavaju se u nekoliko skupina: a) *poliplasti*, polimerni materijali koji se tijekom preradbe nalaze u kapljustom ili u gumastom stanju, a primjenjuju se u čvrstom stanju kao amorfni i kristalasti polimeri (v. *Polimeri*). To su najčešće konstrukcijski polimerni materijali i folije; b) *elastomeri*; c) *sintetska vlakna*; d) *pomoćni polimerni materijali*, koji se obično u obliku otopina ili disperzija upotrebljavaju u proizvodnji ljepila, lakova i pre-

maza te sredstava za obradbu kože, papira i tekstila. Vlakna i pomoćni polimerni materijali uglavnom su također poliplasti, ali se posebnim načinom preradbe postižu karakteristična primjenska svojstva, kojima se ti materijali razlikuju od ostalih poliplasta.

Interesantno je usporediti građu, strukturne karakteristike i svojstva poliplasta prema drugim polimernim materijalima, posebno prema elastomerima i sintetskim vlaknima (tabl. 1).

Poliplasti

U daljem se tekstu opisuju samo poliplasti (i dodaci, aditivi), njihov razvoj i općenite karakteristike te svojstva, proizvodnja i upotreba pojedinih najvažnijih poliplasta. Ostali sintetski polimerni materijali opisani su u drugim člancima (v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 742; v. *Lakovi i boje*, TE 7, str. 443; v. *Ljepila*, TE 7, str. 581; v. *Vlakna*), a posebno se također opisuju i polimeri kao vrsta tvari (v. *Polimeri*), kemijski procesi sinteze polimernih materijala (v. *Polimerizacija*) i njihova preradba (v. *Polimerni materijali, preradba*).

Prvi polimerni polusintetski proizvod, celulozni nitrat, proizveden je prvi put 1845. (C. F. Schönbein), pa je prva proizvodnja započela 1868. godine. Proces je unaprijedio Englez J. W. Hyatt 1870, kada je upotrijebio kamfor kao omeškavalno i tako dobio celuloid. Umjesto nitrata priredjen je 1927. celulozni acetat, koji je kao manje zapaljiv materijal dugo vremena služio za proizvodnju filmova i sličnih proizvoda.

Prvi potpuno sintetski poliplast priredio je 1907. godine L. H. Baekeland reakcijom fenola i formaldehida, a zatim umrežavanjem nastalih *fenolformaldehidnih smola*. U svojih 119 patenata opisao je njegovo dobivanje, modifikacije i primjenu, pretežno kao materijala za izolaciju u električnim uređajima. Taj se materijal i danas upotrebljava pod nazivom *bakelit*.

U razdoblju od 1930. do 1940. godine počela je proizvodnja poliplasta koji su po proizvedenim količinama i danas među vodećim u svijetu: polistiren, polietilen, poli(vinil-klorid) i poli(metil-metakrilat).

Godine 1927. na temelju sistematskih istraživanja *poliakrilata* H. von Pechmann i O. Röhm (1901) te proizvodnog postupka koji je razvio H. Bauer počinje polimerizacija poliakrilata u otopini u tvrtki Röhm u Haas, Darmstadt, a 1931. u Bristolu, SAD. Na osnovi emulzijske polimerizacije koju 1929/30. uvodi H. Fikentscher, njemačka tvrtka BASF počinje proizvodnju poliakrilata i polimetakrilata za oplemenjivanje kože. Godine 1928. uspio je O. Röhm polimerizirati metil-metakrilat u staklaste blokove, koje 1933. počinje proizvoditi Röhm u Haas (Plexiglas), zatim Imperial Chemical Industries (ICI) u Engleskoj i Du Pont.

Kondenzaciju uree i formaldehida prvi je opisao B. Tollens 1884. godine. Niz patenata o proizvodnji *ureaformaldehidne smole* pojavljuje se tek poslije 1918: H. John (1918), H. Goldschmidt i O. Neuss (1921), F. Pollak (1923), K. Ripper (1923) i E. C. Rossiter (1924), ali komercijalna proizvodnja ureaformaldehidne smole počinje tek 1928. Ureaformaldehidna pjena razvija se od 1933. a prvi pjenasti proizvodi pojavljuju se 1958. (Iporka, Isoschaum). Proizvodnja ostalih aminoplastičnih smola počinje kasnije. Anilinformaldehidne smole za prešanje pojavljuju se na tržištu 1933. (Cibanite), a prvi patent za proizvodnju melaminformaldehidnih smola 1935. godine.

Prvu sintezu *polistirena* načinio je berlinski apotekar E. Simon 1839. godine zagrijavanjem uljaste tekućine dobivene destilacijom prirodnog balzama, storaksa, koju je nazvao *stirolom*. Za nastalu krutu prozirnu masu pogrešno je zaključio da je stiren-oksidi. Međutim, prve patente o dobivanju polistirena objavio je tek 1911. ruski kemičar I. Ostromislensky, koji je 1927. patentirao i postupak dobivanja polistirena modificiranjem prirodnog kaučukom. Stiren i njegovu polimerizaciju u ono vrijeme intenzivno proučavaju i u njemačkom koncernu IG-Farbenindustrie (danas BASF), gdje oko 1930. počinje i prva proizvodnja polistirena. Nekoliko godina kasnije započela je proizvodnju polistirena i kompanija Dow Chemical Co. (SAD), a zatim i mnoge druge kemijske kompanije u svijetu. Nagli razvoj polimera na temelju stirena uslijedio je nakon drugoga svjetskog rata, zahvaljujući velikim kapacitetima za proizvodnju koji su izgrađeni u SAD u sklopu programa proizvodnje sintetskog kaučuka. U Dow Chemical Co. uspješno je 1950. provedena prva cijepljena polimerizacija stirena, a 1954. započela je proizvodnja vrlo kvalitetnog terpolimera akrilonitril-butadien-stirena (ABS). Uslijedio je i nagli rast proizvodnje tzv. modificiranog polistirena koji je 1972. premašio proizvodnju prozirnog polistirena.

Epoksidne smole proizvedene su prvi put u Njemačkoj oko 1930. godine, iako su još 1920. u SAD J. MacIntosh i E. Walford opisali materijal nastao reakcijom fenola i epiklorhidrina. Slično je radio i P. Schlack 1933. u IG-Farbenindustrie, a zatim P. Castan u Švicarskoj. Godine 1938. licencu za proizvodnju epoksidnih smola dobiva tvornica Ciba, koja 1946. počinje i s proizvodnjom epoksidnih ljepila. U SAD je S. O. Greenlee 1939. esterificirao epoksidnu smolu nezasićenim masnim kiselinama i dobio na zraku otvrdljive nalije. Svoja dalja istraživanja opisao je u 40 patenata, što je bila osnova kasnije američke proizvodnje epoksidnih smola.

Reakcija kojom se vinil-klorid prevodi u polymer, *poli(vinil-klorid)*, opisao je prvi put još 1838. francuski kemičar H. V. Regnault, a približe ju je istražio E. Baumann 1878. godine. Industrijska polimerizacija u emulziji započela je 1931. u IG-Farbenindustrie (Njemačka), a postupak u suspenziji razvijen je 1935. također u Njemačkoj. Polimerizacija u masi tehnički se provodi od 1956. (francuska tvrtka Pechiney).

Velika otkrića na području stupnjevitih polimerizacija postigao je američki kemičar W. H. Carothers u tvrtki Du Pont sintezama *poliamida*, pa je 1938. počela proizvodnja poli(heksameten-adipamida) pod komercijalnim nazivom

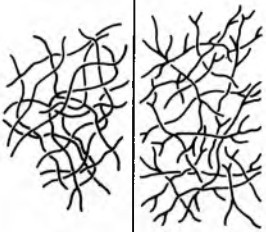
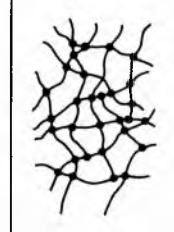
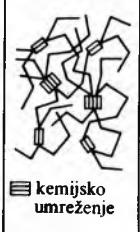
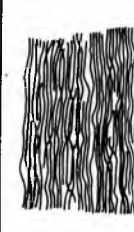
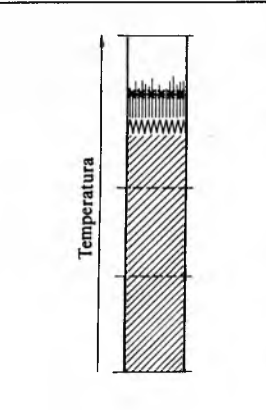
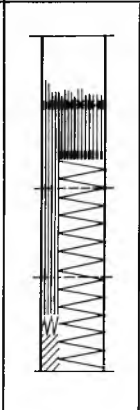
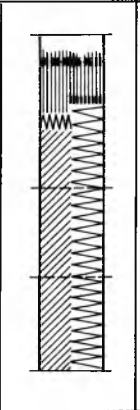
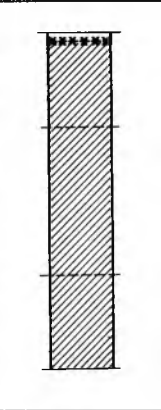
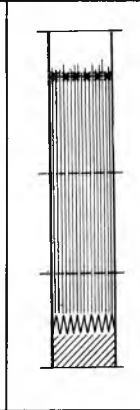
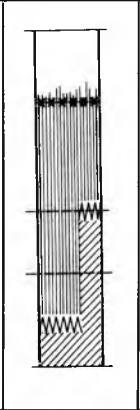
Nylon. Njemački je kemičar P. Schlack polimerizacijom ϵ -kaprolaktama također dobio poliamid i 1939. godine počela je njegova proizvodnja u IG-Farben-industrie pod nazivom Perlon. Primjenom sličnih reakcija O. Bayer je 1937. sintetizirao niz polimera na osnovi diizocijanata i diola, pa je vrlo brzo, 1940. godine, započela proizvodnja poliuretana, također u IG-Farbenindustrie.

Engleski istraživači W. Fawcett i R. O. Gibson proizveli su 1933. *polietilen* zagrijavanjem etilena pod visokim tlakom u prisutnosti tragova kisika kao inicijatora. Bio je to polietilen niske gustoće. Prva je komercijalna proizvodnja započela 1939. u ICI, a polimer je u prvom redu služio kao izolacijski materijal u netom konstruiranim radarskim uređajima. Američka kompanija Union Carbide neovisno je razvila sličan proces polimerizacije etilena u cijevnom reaktoru i 1943. započela s proizvodnjom, a tijekom drugoga svjetskog rata sličan je postupak razrađen i u Njemačkoj.

Početkom pedesetih godina razvili su se postupci proizvodnje polietilena visoke gustoće polimerizacijom etilena pod relativno niskim tlakom i uz posebne sustave katalizatora. Prvi takav postupak je razvio 1951. A. Zletz (Standard Oil Co., SAD), a zatim 1953. slijede postupci J. P. Hogana i R. L. Banksa (Phillips Petroleum Co., SAD). Također je 1953. godine K. Ziegler sa suradnicima (Max Planck Institut, SR Njemačka) dobio polietilen visoke gustoće pri niskom tlaku uz koordinativne katalizatore. Kasnije je taj katalitički sustav usavršen i primijenjen za dobivanje mnoštva stereoregularnih polimera, pa je 1963. godine K. Ziegleru zajedno sa G. Nattom za to otkriće dodijeljena Nobelova nagrada.

Kompanija Union Carbide objavila je 1977. otkriće kojim se modificiranim niskotlačnim procesom za proizvodnju polietilena u plinskoj fazi kopolimeriziraju etilen i viši alfa-olefini. Dobiven je polimer linearnih makromolekula s

Tablica 1
OSNOVNE KARAKTERISTIKE POLIMERNIH MATERIJALA

	PLASTOMERI			DUROMERI	ELASTOMERI		VLAKNA	
	amorfni		kristalasti					
Građa makromolekule	linearna	granata	linearna	prostorno umrežena	rahlo umrežena		linearna	
Shematski prikaz strukture					 ~ fizikalno umreženje	 ≡ kemijsko umreženje		
Strukturna sredenost	amorfna		djelomice kristalna, izotropna	amorfna	amorfna do slabo sredena		djelomice kristalna, anizotropna	
Termomehanička svojstva								
	WWWW staklište ***** područje razgradnje			mmmm talište gibljivo amorfno područje	staklasto, negibljivo amorfno područje kristalno područje		temperaturno područje primjene	
Mehaničko ponašanje materijala u temperaturnom području primjene	staklasti, ukrućeni		plastični	elastični	tvrdi, ukrućeni	viskoelastični, gumasti		žilavi
Primjeri	PS, tvrdi PVC, PVDC, PPO, PPS, PSU, poliakrilati, PMMA, PAN, SAN, ABS		PE, PP, POM, PB	polifluor-etileni, PA, PC, PETP	nezasićeni poliesteri, aminoplasti, PF, EP, PI	polibutadien, polikloropren, SBR, EPDM	PUR, meki PVC	PA, poliesteri, poliakrilati

Kratice (abecedno):

ABS terpolimer akrilonitril-butadien-stiren

EP epoksidne smole

EPDM terpolimer etilen-propilen-dien

PA poliamidi

PAN poliakrilonitril

PB poli(1-buten)

PC polikarbonati

PE polietilen

PETP

PF fenolformaldehidni polimeri

PI

PMMA poli(metil-metakrilat)

POM polioksimetilen

PP polipropilen

PPO poli(fenilen-oksidi)

PPS poli(fenilen-sulfid)

PS polistiren

PSU

PUR poliuretani

PVC poli(vinil-klorid)

PVDC poli(viniliden-klorid)

SAN kopolimer stiren-akrilonitril

SBR stiren-butadienski kaučuk

pravilnim rasporedom kratkih bočnih lanaca, nazvan linearnim polietilenom niske gustoće.

Iako je već 1838. godine primijećena izrazita sklonost viniliden-klorida prema polimerizaciji, *poli(viniliden-klorid)* se na tržištu, u SAD, pojavio tek 1939. pod trgovačkim imenom Saran.

Reakcijom vinske kiseline s glicerolom dobio je J. J. Berzelius 1847. vjerojatno prvi *nezasićeni poliester*. Prvi je poli(etilen-glikol-maleat) sintetizirao D. Vorländer 1894. a sve potankosti sinteze nezasićenih poliesteru opisao je W. H. Carothers 1929. Proizvodnja poliesterskih smola počinje u SAD 1941. zahvaljujući istraživačkim rezultatima tvrtke Ellis-Foster, a njihova je primjena postala aktualnijom kada su G. Slater i J. H. Thomas uveli proizvodnju staklenih vlakana koja su poslužila kao ojačala. Poslije drugoga svjetskog rata proizvodnja nezasićenih poliesteru širi se u Evropi: u Engleskoj 1946. u Njemačkoj 1950. godine. U Jugoslaviji proizvodnja nezasićenih poliesteru počinje 1959. u Chromosu (Zagreb) i u HINS (Novi Sad).

Tijekom drugoga svjetskog rata R. J. Plunkett proveo je polimerizaciju *tetrafluoretilena* u tvrtki Du Pont, pa je 1943. počela industrijska proizvodnja.

Nakon drugoga svjetskog rata naglo se razvila industrija poliplasta, najviše zahvaljujući razvoju petrokemije, jeftinim sirovinama i energiji. Jedno od najvećih otkrića na tom području postigao je K. Ziegler u institutu Max Planck 1950. godine. Bili su to stereospecifični katalizatori kojima je uspješno provedena polimerizacija etilena uz niski tlak i temperaturu, a dobiveni je polietilen bio visoke gustoće. Primjenom i usavršavanjem tih katalizatora priredio je G. Natta (Montecatini, Italija) po prvi put izotaktički *polipropilen*, a zatim i cijeli niz stereospecifičnih polimera na osnovi α -olefina i diena. Prva proizvodnja polipropilena počela je 1957. u tvrtki Montecatini.

Zahvaljujući istraživačkim naporima na sintezi *polikarbonata* na temelju bisfenola (H. Schnell, L. Bottenbruch, H. Krimm, 1956; D. W. Fox i E. P. Goldblum, 1957), komercijalna proizvodnja polikarbonata počinje 1958. u tvrtki Bayer, a također i u General Electric Co.

Polioksimitilen se proizvodio 1959. u Du Pont (SAD), a 1963. u Farbwerke Hoechst (Njemačka). *Poli(fenilen-oksidi)* je poznat od 1960. a na tržištu je od 1964. godine. *Poli(fenilen-sulfid)* predstavila je tvrtka Dow Chemical Co. 1964. ali ga komercijalno proizvodi od 1973. godine Phillips Petroleum Co.

Poliplasti (plastika, nazivani i plastičnim masama ili plastičnim materijalom) mogu se, s obzirom na ponašanje u uvjetima preradbe i primjene, svrstati u dvije osnovne skupine: u plastomere i duromere.

Plastomeri (termoplasti) polimeri su materijali s linearnim i granatim makromolekulama. Oni su topljivi i taljivi. Zagrijavanjem do temperature mekšanja ili taljenja ne mijenjaju svoju kemijsku strukturu, pa njihova preradba predstavlja samo reverzibilnu promjenu stanja. Na tim se temperaturama mogu formirati u željene oblike, a zagrijavanje i hlađenje može se ponavljati bez bitnih promjena osnovnih svojstava. Plastomeri mogu biti amorfni ili kristalasti.

Amorfni plastomeri, npr. poliizobuten, tvrdi poli(vinil-klorid), polistiren, strukturno su nesredene (amorfne) tvari u staklastom stanju koje izgrađuju makromolekule nepravilne građe (ataktični polimeri, statistički kopolimeri). Od ostalih amornih polimernih materijala (elastomera, duromera) razlikuju se po neumreženoj strukturi linearnih i granatih makromolekula. Od elastomera, koji su na sobnoj temperaturi visokoelastični, razlikuju se i po visokom staklištu (T_g), koje je više od temperaturnog područja upotrebe (T_u), obično sobne temperature ($T_s > T_u$). Zbog ukrućenosti makromolekula, materijal je na sobnoj temperaturi krut, staklast. U staklastom stanju mogu se pri sobnoj temperaturi naći i neki kristalasti polimeri visokog staklišta, npr. izotaktični polistiren. Naglim hlađenjem (taline ($T_m = 220^\circ\text{C}$) na temperaturu nižu od staklišta ($T_g = 100^\circ\text{C}$) izotaktični polistiren prelazi u prostorno nesredeno, staklasto stanje.

Kristalasti plastomeri sadrže, osim amorfne, i kristalnu fazu. S obzirom na staklišta amorfne faze oni mogu biti: a) kristalasti plastomeri s plastičnom amornom fazom, $T_g < T_u$ (polietilen, polipropilen, polioksimitilen); b) kristalasti plastomeri sa staklastom amornom fazom, $T_g > T_u$ (poliamidi, polikarbonati).

Građa makromolekule, omjer kristalne prema amornoj fazi, te struktura tih područja određuju mnoga svojstva materijala. Veći udjel kristalne faze povećava im gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, a veći udjel amorfne faze povećava im fleksibilnost i obradivost.

Duromeri (duroplasti, termoreaktivne mase, reaktoplasti, termoduri, termoinducenti, termoreakti) jesu poliplasti s gusto prostorno umreženim makromolekulama. Uobičajeno se dobivaju u dva stupnja: u prvom stupnju nastaje reaktivna duromerna smola, uglavnom viskozna, smolasta masa ili lakotaljiva krutina, koja u drugom stupnju zagrijavanjem prelazi u svoj konačni oblik nastajanjem trodimenzijskog makromolekulnog

sustava, koji je netopljiv, netaljiv i ne može bubriti. Takva struktura nastaje ireverzibilnim umrežavanjem linearnih makromolekula kovalentnim kemijskim vezama. Ta vrsta poliplasta posjeduje zato povećanu čvrstoću, a mehanička im svojstva, za razliku od plastomera, ne ovise o temperaturnim promjenama. Zagrijavanjem na visokim temperaturama duromeri se ne tale, već se kemijski razgrađuju pucanjem primarnih kemijskih veza. Duromeri su starija vrsta poliplasta. Zbog smolaste i viskozne konzistencije u prvom stupnju dobivanja nazivani su i umjetnim smolama, što je dugo bio i općeniti naziv za sve poliplaste.

Dodaci (aditivi)

Svojstva se poliplasta mogu modificirati kemijskim reakcijama (kopolimerizacija, polimeranalogne pretvorbe) i fizikalnim postupcima (toplinska, ultrazvučna, vibracijska, vakuumska i tlačna obradba, djelovanje zračenja, električnih i magnetskih polja). Istodobno poboljšanje različitih svojstava preradbe i upotrebe poliplasta postiže se relativno malim količinama dodataka (aditiva). Rijetki su poliplasti koji te dodatke ne trebaju (to su samo politetrafluoretilen i poliamidi). Dodaci se po svojoj funkciji mogu svrstati u nekoliko skupina: a) *dodaci za preradbu*: toplinski stabilizatori, maziva, odjeljivači, regulatori viskoznosti i tiksotropni dodaci, dodaci za umrežavanje; b) *modifikatori mehaničkih svojstava*: plastifikatori, dodaci za povećanje žilavosti, punila, ojačala, prijanjala; c) *modifikatori površinskih svojstava*: vanjska maziva, regulatori adhezivnosti, antistatici, dodaci za smanjenje blokiranja; d) *modifikatori optičkih svojstava*: pigmenti i bojila, strukturizatori; e) *dodaci za povećanje trajnosti* (postojanosti): svjetlosni stabilizatori, antioksidansi, biocidi; f) *ostali dodaci*: dodaci za smanjenje gorivosti, pjenila.

Toplinski stabilizatori. Toplina, kojoj su poliplasti izloženi prilikom preradbe, nepovoljno djeluje na njihovu trajnost. Naime, od makromolekula se djelovanjem topline stvaraju makroradikali. Kako je obično prisutan i kisik iz zraka, radikali se oksidiraju uz nastajanje karbonilnih, peroksidnih i hidroperoksidnih skupina. Karbonilne skupine daju poliplastima neželjenu žutu do smeđu boju, dok se hidroperoksidi raspadaju uz cijepanje makromolekulnih lanaca. Upravo oksidacija bitno smanjuje mogućnost umrežavanja lanaca rekombinacijom nastalih radikala. I neki spojevi i ioni teških metala kataliziraju raspadanje hidroperoksida i ubrzavaju razgradnju poliplasta.

Opisana termooksidacijska razgradnja ne može se potpuno spriječiti, ali se može usporiti i smanjiti pomoću različitih dodataka. Da bi se smanjila oksidacija, u prvoj fazi nastajanja radikala dodaju se antioksidansi, od kojih su najdjelotvorniji neki supstituirani fenoli. Već stvorene peroksidne i hidroperoksidne skupine deaktiviraju se redukcijom u alkohole pomoću sumpornih i fosforinih spojeva, a ioni teških metala uklanjaju se vezanjem u komplekse s organskim spojevima fosfora i dušika kao kelatnim ligandima. Osim navedenih stabilizatora primjenljivih na sve poliplaste, pojedinim se vrstama poliplasta dodaju tvari za uklanjanje specifičnih produkata termooksidacijske razgradnje. Tako se, npr., poliplastima koji sadrže klorne atome [poli(vinil-klorid) i drugi] dodaju olovne soli i merkaptidi za apsorpciju i neutralizaciju klorovodične kiseline nastale raspadom tih poliplasta.

Maziva su dodaci kojima se snižuje trenje radi smanjivanja površinskog trošenja i adhezije (vanjska maziva) i olakšavanja preradbe (unutrašnja maziva). *Vanjska maziva* uglavnom se ne miješaju s polimerom i stvaraju mazivi sloj između polimera i metalnih površina. Već prema polimernom materijalu primjenjuju se sljedeća vanjska maziva: parafini, poliolefini, organski fosfati, visokomolekulne masne kiseline, alkoholi, amini i amidi s više od 12 ugljikovih atoma u lancu. *Unutrašnja maziva* nazivaju se i *pseudoplastifikatorima*, odnosno visokotemperaturnim plastifikatorima, a mješljiva su s polimerom pri povišenoj temperaturi preradbe, ali su ograničene mješljivosti pri normalnim temperaturama. Tipična su unutrašnja maziva glicerol-monostearat, cink-stearat i dr.

Odjeljivači su dodaci koji sprečavaju lijepljenje polimera uz metalnu površinu kalupa i olakšavaju odjeljivanje i vađenje

izratka, pa skraćuju ciklus preradbe, npr. injekcijskog prešanja. To su najčešće stearati, organofosfiti, voskovi i silikonsko ulje.

Regulatori viskoznosti i tiksotropni dodaci. Viskoznost poliplasta regulira se zato da bi se pri preradbi postigla optimalna tečljivost. Za duromerne smole to se postiže dodatkom prikladnog otapala, kao npr. stirena za nezasićene poliestere, dok etoksilirane masne kiseline snižuju viskoznost poli(vinil-kloridnih) plastisola.

Pri preradbi kapljevitih (tečljivih) polimernih sustava (polimerne otopine, smole, paste, rijetke taline) poželjna su često tiksotropna svojstva, tj. takvo stanje sustava u kojemu pri mehaničkom djelovanju nastaju reverzibilne promjene strukture i mehaničkih svojstava. Pri tečenju se, naime, već prema brzini smicanja i trajanju naprezanja, razaraju adsorpcijske privlačne sile i time se smanjuje viskoznost sustava (*tiksotropni efekt*). Prestankom mehaničkog djelovanja uspostavlja se opet prijašnja struktura. Tiksotropna svojstva mogu se polučiti dodavanjem netopljivih, fino dispergiranih tvari velike ukupne površine (tiksotropni, antikoagulirajući dodaci), koji stvaraju kontinuiranu prostornu rešetku u kapljevitom osnovi. Za preradbenu nezasićenih poliestera kao tiksotropni dodaci upotrebljavaju se silicij-dioksid, koloidni azbest, magnezij-oksidi i bentonit, za preradbenu poliamida koloidni azbest, a za poli(vinil-kloridne) paste bentonit i silicij-dioksid.

Dodaci za umrežavanje. Optimalna kombinacija važnih svojstava poliplasta (čvrstoća, tvrdoća, žilavost, trošljivost) postiže se, među ostalim, ukrućivanjem sustava ireverzibilnim stvaranjem kemijskih veza među lancima, tj. umrežavanjem. Za umrežavanje poliplasta potrebno je u procesu polimerizacije ili preradbe dodati umrežavala, inicijatore i aktivatore.

Umrežavala su spojevi koji izgrađuju poprečna premoštenja među linearnim oligomolekulama ili makromolekulama. Obično su to monomeri sposobni za povezivanje polimerizacijom. Inicijatori ili katalizatori su dodaci koji iniciraju, odnosno pospješuju polimerizacijsku reakciju umrežavanja, dok su aktivatori dodaci koji aktiviraju djelovanje inicijatora.

Za umrežavanje plastomera, npr. poliolefina, nije potrebno umrežavalo, već je dovoljan i dodatak peroksida kao inicijatora (npr. dikumil-peroksid). Umrežavanje duromernih smola u čvrstu prostornu rešetku prati otvrdnjavanje smole u fazi preradbe u kruti duromerni proizvod. Duromerna umrežavala jesu: a) spojevi polikondenzacijskog tipa: heksametilentetramin za umrežavanje fenolformaldehidnih smola, alifatski i aromatski amini, anhidridi, te reaktivni poliamidi za umrežavanje epoksidnih smola; b) spojevi adicijskog tipa: stiren za umrežavanje nezasićenih poliestera.

Inicijatori za nezasićene poliestere različiti su peroksidi (benzoi-peroksid, lauroil-peroksid, dialkylketon-peroksidi itd.), koji raspadom stvaraju slobodne radikale sposobne inicirati reakciju umrežavanja. Na dovoljno visokim temperaturama (70–120 °C) peroksidi se raspadaju sami, dok su za umrežavanje pri sobnoj temperaturi potrebni aktivatori: tercijarni amini, soli nekih metala (kobalta, bakra, mangana, vanadija, željeza).

Plastifikatori (omekšavala) su tvari koje se dodaju poliplastima u prvom redu radi povećanja fleksibilnosti i poboljšanja preradljivosti. Međutim, plastifikatori donekle utječu i na druga fizikalna i mehanička svojstva. Obično smanjuju čvrstoću, postojanost oblika, toplinsku postojanost i postojanost na djelovanje otapala.

Plastifikatori su većinom esteri dikarbonskih kiselina, i to ftalne, adipinske, sebacinske, maleinske i sl. Najpoznatiji su dibutil-ftalat, dioktil-ftalat, diheksil-sebacat, dilauril-adipat, diamil-maleat i 2-etilheksil-sukcinat. Više i detaljnije o vrstama, gradi, plastifikaciji i djelovanju plastifikatora na poliplaste v. *Plastifikatori*.

Dodaci za povećanje žilavosti. Udarne žilavost čvrstih poliplasta povećava se dodatkom plastifikatora, ali se time ujedno smanjuje njihova čvrstoća. Da bi se povećala žilavost bez znatnijeg smanjenja čvrstoće, potrebno je stvoriti dvofazni sustav, u kojemu se, osim plastomera, nalazi i elastomerna

komponenta. Ona pri tom ne povećava samo žilavost, nego i duktilnost i savitljivost, te sprečava stvaranje mikropukotina. Osnovni su modifikatori žilavosti kopolimeri butadiena, zatim akrilati, klorirani polietilen, kopolimer etilena s vinil-acetatom i terpolimer etilen-propilen-dien.

Punila su fino dispergirani, praškasti, pločasti ili kuglasti dodaci, te vrlo kratka vlakna, što se dodaju polimerima u relativno maloj količini, obično 5–25%. Punila se mogu mijenjati i poboljšavati različita osnovna svojstva polimera: čvrstoća, tvrdoća, žilavost, trošivost, tečljivost, električna vodljivost, sposobnost električne i toplinske izolacije, postojanost oblika, korozivnost itd., te sniziti cijena polimernog materijala. Tako, npr., kalcij-karbonat (kređa, dolomitno brašno) pojeftinjuje različite plastomerne proizvode, povećava udarnu rasteznu žilavost, a poli(vinil-kloridu) povećava i samoglasivost. Kaolin i lističasti silikati (talk, tinjac, azbest), koji se upotrebljavaju i kao ojačala, povećavaju antikorozivnost, čvrstoću i elektroizolacijska svojstva duromera i plastomera. Prirodne i sintetske vrste silicij-dioksida (amorfna i mikrokristalna vrsta, kvarcit, kremen, pijesak, dijatomejska zemlja) služe za punjenje plastomera, duromera i elastomera, povećavaju čvrstoću, tvrdoću i žilavost te smanjuju trošivost materijala. Barij-sulfat se upotrebljava kao teško punilo za poliuretane, a kalcij-sulfat kao bezbojno punilo za plastomere i duromere. Čađa daje vodljivost polimernim smjesama te povećava kemijsku i toplinsku postojanost. Higroskopno drveno brašno snižuje gustoću duromera, polipropilena i poli(vinil-klorida). Silikatna i staklena punila u obliku sitnih kuglica pospješuju preradljivost polimera. Polimernim se materijalima dodaje još niz drugih punila: silicij, kalcij-silikat, molibden-disulfid, perlit, pluto itd.

Ojačala. Za razliku od punila, koja se polimerima dodaju u minornoj količini, ojačala se ugrađuju u polimeru osnovu u mnogo većoj količini (50–80%), tako da se bitno mijenjaju mehanička svojstva polimernih proizvoda, u prvom redu čvrstoća. Osnovu ojačala čine vlakna, koja se ugrađuju u različitim oblicima: kao monovlakna, niti, tkanje, trake itd. Postupci proizvodnje ojačanog polimernog materijala ne ovise samo o vrsti vlakana, nego i o duljini (kratka i dugačka vlakna) te o načinu ugradnje (orijentacija vlakana i sl.). Kao ojačala najviše se primjenjuju staklena vlakna. Upravo je primjena staklenih vlakana kao ojačala uvrstila nezasićene poliestere među najvažnije konstrukcijske materijale za gradnju čamaca, stupova, cijevi, ploča itd. Osim staklenih, upotrebljavaju se i vlakna drugih tvari kao što su ugljik, grafit, azbest, kremen, aluminij, poliamidi, poliakrilonitril, poliesteri, viskoza, te oksidi, karbidi i legure različitih metala.

Prianjala. Radi što veće adhezivnosti, odnosno boljeg kontakta između punila (ili ojačala) i polimera, dodaju se prianjala, sredstva za povećanje međusobne adhezije. Njihova je adhezija najčešće slaba zbog toga što su punila i ojačala obično higroskopna, a mijenjaju se s hidrofobnim polimerima. Higroskopnost se može ukloniti ranijom obradom punila i ojačala stearinskom kiselinom, propionskom kiselinom ili površinski aktivnim tvarima. Međutim, danas se kao prianjala najviše upotrebljavaju hidrolizirajući alkoksidi aluminija, silicija i titana. Njihova je prednost što se mogu dodati neposredno u smjesu punila, ili ojačala, i polimera, pa ranija obradba nije potrebna.

Vanjska maziva služe za regulaciju trenja i trošenja površine polimernog materijala (opisana su pod mazivima na početku ovog poglavlja).

Regulatori adhezivnosti. U kompaktnim kompozicijskim materijalima moraju se različiti materijali što bolje slijepiti, tj. adhezija među njima treba biti što veća. Adhezivnost polimernih materijala ovisi o njihovoj polarnosti. Da bi se polarni materijal (anorganska tvar, obično metal ili legura) slijepio uz nepolarni polimer (npr. poliolefin), polimeru je potrebno dodati polarne tvari. To su obično niskomolekulni spojevi s polarnim skupinama (hidroksilnim, aminskim, amidnim ili uretanskim) koji migriraju na površinu i zbog relativno niske konformacijske energije lakše se orijentiraju prema površini dru-

gog materijala. U industrijskim se razmjerima kao polarni dodaci upotrebljavaju različite kiseline, amini, fosfori spojevi i titaniti.

Antistatici se dodaju polimernim materijalima s namjerom da povećaju električnu vodljivost površine i tako spriječe nastajanje elektrostatičkog naboja. Većini polimernih materijala taj naboj ograničuje područje primjene, posebno kao ambalaže za praškaste, upaljive i eksplozivne tvari. Prema primjeni antistatici mogu biti unutrašnji i vanjski. Unutrašnji antistatici homogeniziraju se s polimernim materijalom u koncentraciji 0,1–1%, pa migracijom prema površini stvaraju antistatičku zaštitu. Vanjski antistatici nalaze se samo u površinskom sloju materijala, a nedostatak im je što se lagano uklanjaju. Najjednostavniji antistatit jest voda, koja se pri visokoj atmosferskoj vlažnosti adsorbira na površini i s onečišćenjima stvara vodljiv površinski film. Slično je i djelovanje nekih drugih antistatika koji sadrže hidrofilne skupine i zato lagano upijaju vlagu. S obzirom na mehanizam vodljivosti antistatici su ionovodljivi (amini, kvaternarne amonijeve soli, amidi i esteri fosforne kiseline) i elektronovodljivi (praškasti metali, čađa, grafit, polieni i neki molekularni kompleksi).

Dodaci za smanjenje blokiranja. Električni nevodljivi filmovi i folije obično se međusobno priljubljuju (blokiraju). Zato se pri njihovoj proizvodnji dodaju tvari koje migriraju prema površini polimera smanjujući faktor trenja, a time i priljubljanje. Takvi su dodaci obično soli, esteri i amidi masnih kiselina, voskovi, silicij-dioksidi, pa i polimeri, npr. poli(vinil-acetat). Katkada se u plastomer uvodi i fino dispergirani kaučuk, pri čemu različito skupljanje dvaju polimera daje matiranu površinu i omogućuje lakše razdvajanje folija i filmova.

Bojila i pigmenti. Prirodna boja i transparentnost poliplasta varira u velikom rasponu, od prozirnih amorfni, preko neprozirnih, bijelih i kristalinih, jantarnožutih, do tamno obojenih poliplasta. Da bi se polimer obojio, dodaju mu se bojila i pigmenti. Bojila su topljiva u organskim otapalima, mješljiva su s polimerima i raspoloživa u širokoj paleti nijansi (v. *Bojila*, TE 2, str. 84). Od pigmenta se upotrebljavaju i anorganski (oksidi titana, cinka, željeza, olova, kroma i kadmija, molibdati itd.) i organski, koji su nestabilniji, ali su sjajniji i bolje providnosti (v. *Pigmenti*).

Strukturizatori. U praksi se za povećanje transparentnosti poliplasta upotrebljava više različitih tvari. Najvažniji su među njima strukturizatori, koji omogućuju stvaranje mnogih centara kristalizacije i time i sitnije sferolite strukture, što doprinosi transparentnosti. To su obično alkalijski benzoati i neke fino-dispergirane anorganske tvari kao što je gлина.

Svjetlosni stabilizatori zaustavljaju ili usporavaju razgradnju materijala djelovanjem ultraljubičastih zraka. Naime, polimerni materijali, kao i druge organske tvari, razgrađuju se pod utjecajem ultraljubičastih zraka tako što pucaju kemijske veze u makromolekulama. Razgradnja se ogleda u mnogim promjenama materijala kao što su promjena boje, pojava napuklina, smanjenje mehaničkih i električnih svojstava, pa materijal postaje vrlo krhak i konačno se pretvara u prašinu. Neki polimeri kao poli(metil-metakrilat) ili poli(vinil-fluorid) vrlo su otporni prema ultraljubičastim zrakama, dok drugi, kao polipropilen, lagano podliježu razgradnji.

Stabilizatori sprečavaju razgradnju polimera najčešće tako da sami apsorbiraju velik dio energije ultraljubičastih zraka, a zatim primljenu energiju postupno otpuštaju. Mehanizam njihova djelovanja sastoji se u brzom reverzibilnoj tautomerizaciji, tj. u intramolekulnoj pregradnji uz sudjelovanje vodikovih veza. Tako, npr., djeluju najpoznatiji stabilizatori: esteri salicilne kiseline, 2-hidroksibenzofenoni i 2-hidroksibenzotriazoli. Međutim, neki metalni kompleksni spojevi djeluju kao stabilizatori tako što preuzimaju energiju ozračenog polimera prije njegove fotokemijske razgradnje.

Za polimerne materijale od kojih se ne zahtijeva prozirnost čađa je, s obzirom na ultraljubičaste zrake, jedan od najboljih stabilizatora. Zbog toga se ona mnogo upotrebljava u proizvodima kao što su cjevovodi, kabeli, ambalaža i drugi koji su često izloženi atmosferskim uvjetima i djelovanju sunčanih zraka.

Stabilizatori se obično dodaju u količini do 1%, a čađe može biti i više (do 2%).

Antioksidansi su tvari koje se u malim količinama dodaju da bi zaustavile ili usporile proces oksidativne razgradnje. Taj je proces u polimerima vrlo štetan jer mijenja strukturu i smanjuje masu makromolekula, a stvaraju se razgranate i umrežene strukture. Istodobno nastaju i produkti izravne oksidacije kao što su ketoni, aldehidi i peroksidi. Nastale strukturne promjene pogoršavaju fizikalna i kemijska svojstva polimernih materijala, posebno optička, električna i mehanička. Polimeri se oksidativno razgrađuju mehanizmom slobodnih radikala nastalih najčešće utjecajem topline ili svjetla na kisik, pa se tako stvaraju peroksidni radikali. Oni lagano reagiraju s ugljikovodičnom makromolekulom stvarajući hidroperokside i novi polimerni radikal, koji zatim dalje pospješuje lančanu reakciju razgradnje. Oksidacija se može inicirati i izravnom reakcijom kisika s nekim funkcionalnim skupinama ili dvostrukom vezom makromolekula. Prisutni metali, kao što su ostaci katalizatora ili nečistoće, ubrzavaju stvaranje peroksidnih radikala.

Prema mehanizmu djelovanja antioksidansi se mogu svrstati u dvije skupine: spojevi koji brzo reagiraju s ugljikovodičnim mikroradikalima i tako zaustavljaju dalju razgradnju, te spojevi koji reakcijom s nastalim peroksidima stvaraju stabilne radikale ili neaktivne produkte. Tako, npr., supstituirani fenoli i aromatski amini posjeduju reaktivan vodikov atom, koji s peroksidnim radikalima reagira mnogo brže od vodikovih atoma makromolekule. Tako se sprečava oksidacijska reakcija, a nastali su radikali antioksidansa vrlo stabilni.

Biocidi, sredstva za sprečavanje rasta mikroorganizama, dodaju se poliplastima s namjerom da se ovi zaštite od njihova nepovoljnog djelovanja, od biorazgradnje. Zapravo se osnovni polimer i ne razgrađuje, već se razgrađuju različiti polimerni dodaci, koji mogu poslužiti rastu mikroorganizama. Tome posebno pogoduju dodaci koji migriraju na površinu izratka (maziva, plastifikatori, antioksidansi, stabilizatori i sl.), te dodaci koji sadrže karboksilne, hidroksilne i aldehidne skupine. Industrijski poznati biocidi jesu složeni organski spojevi: 8-oksinolin, živini fenilsalicilati, 2,2'-tio-bis(4,6-diklorfenol) i drugi.

Dodaci za smanjenje gorivosti. Poliplasti su organske tvari, pa su na povišenim temperaturama, posebno na višim od 400 °C, podložni nagloj razgradnji. Produkti takve pirolitičke razgradnje ovise o sastavu poliplasta, ali su to većinom niskomolekulni tekući ili plinoviti spojevi, pretežno vrlo zapaljivi. Takvo ponašanje većine poliplasta svrstava ih u zapaljive materijale i ograničuje im primjenu u mnogim područjima, u prvom redu u građevinarstvu, avionskoj industriji, proizvodnji kabela, električnim i elektroničkim uređajima itd.

Stupanj gorivosti poliplasta određuje se mnogim metodama, a najčešće se izražava graničnim indeksom kisika (GIO). To je najmanji volumni udjel kisika (u postocima) u smjesi s dušikom koji je potreban da bi materijal izgorao u standardiziranim uvjetima. Što je veća sklonost materijala gorenju, to je za izgaranje potreban manji udjel kisika, tj. granični je udjel kisika manji. Ustanovljeno je da se zapaljeni materijal gasi nakon uklanjanja primarnog izvora paljenja ako mu je indeks kisika veći od 25.

Gorivost poliplasta smanjuje se dodatkom posebnih spojeva. Oni se ugrađuju u polimerni materijal miješanjem u talini, kopolimerizacijom ili naknadnom obradom površine. Najdjelotvorniji su spojevi koji sadrže halogene elemente (brom ili klor), fosfor ili dušik. Prisutni u količini od nekoliko postotaka ti spojevi povećavaju indeks kisika od ~17 na više od 25. Takvi su spojevi i anorganske soli koje zagrijavanjem stvaraju velike količine negorivih plinova. Njihov udjel u poliplastima može biti i do 40%. Takve su soli aluminij(III)-oksid, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, cink-karbonat, amonij-bromid, fosfati i silikati cinka, titana i nekih drugih teških metala. Amonij-borat se najčešće primjenjuje u obliku premaza jer zagrijavanjem stvara staklasti zaštitni sloj.

Vrsta i količina dodataka za smanjenje gorivosti ovisi o vrsti polimernog materijala i stupnju potrebne zaštite od gorenja. Tako su fosfori spojevi najdjelotvorniji za smanjenje

gorivosti poliuretana, a u prisutnosti halogenih elemenata smanjuju i gorivost poliolefina i epoksidnih smola. Spojevi broma najčešće se upotrebljavaju za smanjenje gorivosti polimera na osnovi stirena, a spojevi klora za smanjenje gorivosti poliamida.

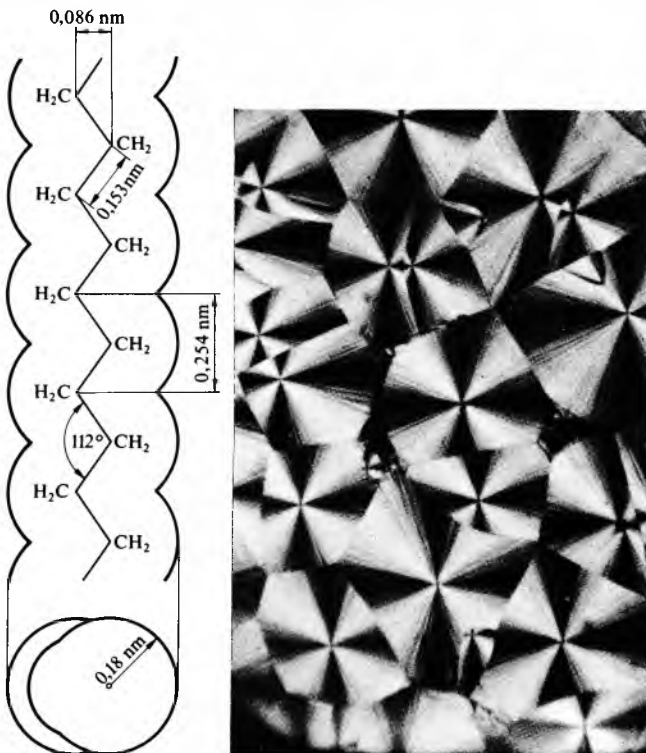
Pjenila su dodaci koji se upotrebljavaju u proizvodnji pjenastog (ekspandiranog) polimernog materijala, tj. takvog koji je šupljikave, sačaste, ćelijaste strukture. Te tvari zagrijavanjem stvaraju unutar polimerne osnove mjehuriće plina, koji iz nje izlaze tvoreći otvoreni tip ćelija, ili ostaju uklopljeni u stvrdnutom polimeru (zatvoreni tip ćelija). Razlikuju se fizikalna i kemijska pjenila. Prva su vrsta pjenila tekućine niska vrelišta (pentan, heptan, diklormetan, triklorfluorometan), topljive u polimeru, koje zagrijavanjem ili sniženjem tlaka isparuju. Kemijska se pjenila raspadaju zagrijavanjem uz oslobađanje plina (dušik, ugljik-dioksid), a industrijski su najpoznatija azodikarbonamid, azo-bis(izobutironitril), benzensulfanilhidrazin itd.

Z. Janović, I. Šmit

POLIETILEN

Polietilen (PE) najjednostavniji je polijuglikovodik, a ujedno i jedan od najpoznatijih i najvažnijih polimernih materijala današnjice. Industrijski se proizvodi polimerizacijom etilena, a laboratorijski se može dobiti i od diazometana.

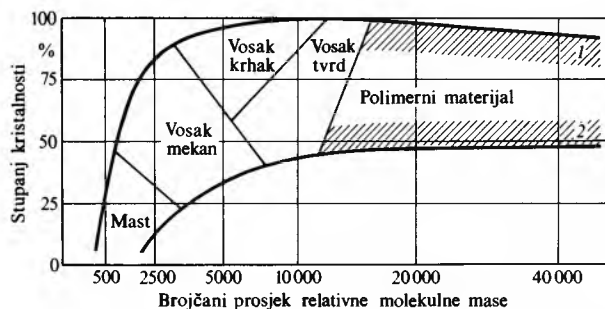
Polietilen se sastoji od mnoštva jedinica $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, koje međusobnim povezivanjem tvore lančane makromolekule velikih molekularnih masa opće formule $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$. Jednostavna struktura makromolekula u izduženim planarnim konformacijama (sl. 1) omogućuje njihovu laganu kristalizaciju. Polietilen kristalizira u *trans*-konformaciji i pod uobičajenim uvjetima iz talina stvara pravilno građene lamele presavijenih makromolekula. Iz nukleusa razrastaju vrpčaste lamele, izgrađujući kuglaste tvorevine, sferolite (sl. 2).



Sl. 1. Struktura segmenta makromolekule polietilena
Sl. 2. Sferoliti polietilena snimljeni polarizacijskim mikroskopom

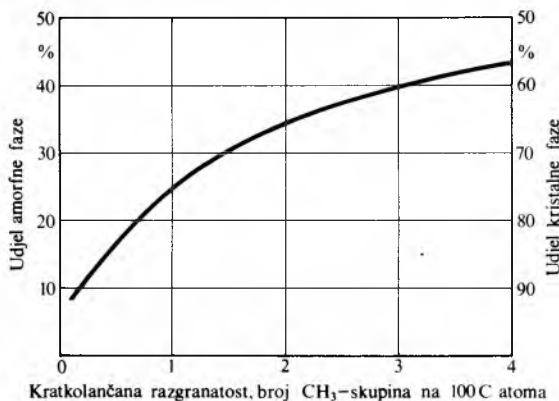
Svojstva polietilena ovise o njegovoj strukturi i o aditivima koji se dodaju tijekom proizvodnje. Najvažniji strukturni parametri, koji izravno utječu na svojstva polietilena, jesu stupanj kristalnosti, prosječna molekularna masa i razdioba molekularnih masa (sl. 3).

Stupanj kristalnosti mjeri se za omjer kristalne faze prema amorfnoj, a ovisi, među ostalim, o granatosti makromolekule.



Sl. 3. Ovisnost konzistencije polietilena o stupnju kristalnosti i brojčanom prosjeku relativne molekularne mase. 1 područje polietilena visoke gustoće, 2 područje polietilena niske gustoće

Naime, polietilenske makromolekule nisu samo ravnolančane, već neki od vodikovih atoma mogu biti zamijenjeni manjim ili većim (kraćim ili dužim) ugljikovodičnim supstituentima. Oni onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata i potpuniju kristalizaciju, pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti (sl. 4).



Sl. 4. Ovisnost stupnja kristalnosti o kratkolančanoj razgranatosti makromolekula polietilena

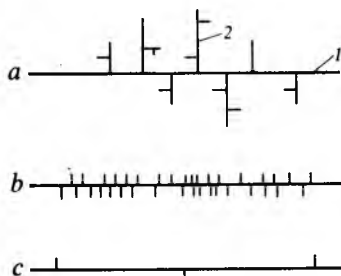
Stupnju kristalnosti izravno je proporcionalna *gustoća* polietilena. Kako se gustoća može jednostavno mjeriti, ocjenjuju se svojstva polietilena upravo prema njegovoj gustoći. S porastom gustoće povećava se talište i većina mehaničkih svojstava, među njima tvrdoća, vlačna čvrstoća, produljenje pri raskidu, otpor prema puzanju, krutost, a također i kemijska postojanost. Osim toga, smanjuje se i propusnost kapljevine i plinova. S druge strane, s porastom gustoće smanjuje se savitljivost, prozirnost, žilavost i otpornost prema nastajanju napuklina od naprezanja.

Prosječna molekularna masa polietilena vrlo je važna njegova značajka, posebno što o njoj ovisi sposobnost preradbe. Polietilen s većom molekularnom masom općenito se teže prerađuje. On pokazuje bolja mehanička svojstva, npr. povećanu udarnu žilavost, čvrstoću na paranje i otpornost prema koroziji zbog napuklina od naprezanja, a veća mu je i kemijska postojanost. Međutim, tvrdoća, savitljivost i vlačna čvrstoća ne ovise uopće o iznosu prosječne molekularne mase.

Razdioba molekularnih masa utječe također na svojstva polietilena i njegovu preradljivost. Općenito vrijedi da tipovi polietilena s uskom razdiobom ispoljuju veću žilavost, čak i pri nižim temperaturama, ali se teže prerađuju.

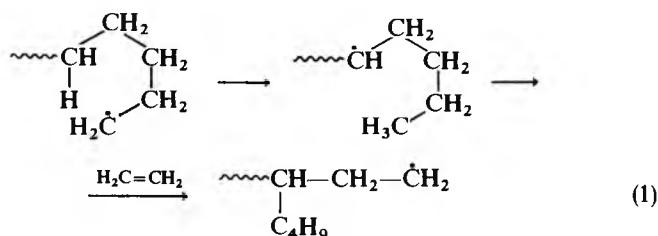
Vrste polietilena. Na temelju razlika u gustoći, odnosno prosječnoj molekularnoj masi, polietilen se kao tehnički materijal svrstava u nekoliko tipova (sl. 5): polietilen niske gustoće (engl. low density polyethylene, LDPE), linearni polietilen niske gustoće (engl. linear low density polyethylene, LLDPE), polietilen visoke gustoće (engl. high density polyethylene, HDPE) i polietilen ultravisoke molekularne mase (engl. ultra high molecular weight polyethylene, UHMWPE).

Polietilen niske gustoće. Osnovni lanac u makromolekulama polietilena niske gustoće nije linearan, već je prilično granat,



Sl. 5. Razgranatost polietilenskih makromolekula. a) polietilen niske gustoće, b) linearni polietilen niske gustoće, c) polietilen visoke gustoće; 1 glavni lanac makromolekule, 2 bočni lanci

jer sadrži kraće i duže ugljikovodične skupine (bočne lance) kao supstituente. Nastajanje njegovih kraćih bočnih lanaca tumači se prijenosom vodikova atoma tijekom rasta osnovnog lanca. Zbog prostorne i energetske pogodnosti nastaje na njegovu kraju ciklička struktura; vodik prelazi na krajnji ugljikov atom, a rast se lanca nastavlja na oslobođenom radikalskom mjestu



Kratki bočni lanci sastoje se pretežno od etilnih i *n*-butilnih skupina. Kao mjera za stupanj granatosti uzima se broj metilnih skupina na 1000 ugljikovih atoma osnovnog lanca. Ta vrijednost za granate polietilene niske gustoće može iznositi do 80 skupina na 1000 ugljikovih atoma osnovnog lanca.

Za razliku od tog mehanizma, dugi lanci nastaju tako što neki polimerni radikal, koji je prisutan u reakcijskoj smjesi, oduzme atom vodika s bilo kojeg mjesta u osnovnom lancu neke makromolekule. Tako nastaje novo radikalsko mjesto, na kojemu se inicira nova reakcija polimerizacije i počinje rasti dugački bočni lanac. Po makromolekuli polimera takvih je lanaca u prosjeku malo, ali oni bitno utječu na razdiobu molekularne mase, pa tako i na reološka i optička svojstva materijala.

Gustoća polietilena niske gustoće (tabl. 2) iznosi 0,915...0,935 g/cm³. On omekšava već na temperaturi 85...87 °C, a počinje se taliti na ~110 °C. To je žilav materijal visokog modula elastičnosti, voskaste konzistencije i nepotpune prozirnosti. Viskoznost je njegove taline malena i pri velikim smičnim brzini-

Tablica 2
FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA POLIETILENA

Svojstvo		Polietilen niske gustoće	Polietilen visoke gustoće
Gustoća	g/cm ³	0,915...0,935	0,94...0,97
Vlačna čvrstoća	N/mm ²	4,15...14,8	18,7...33
Produljenje pri raskidu	%	90...800	20...130
Tlačna čvrstoća	N/mm ²	—	19...25
Zarezna udarna žilavost (Izod)	J/m	—	25...1000
Modul elastičnosti	N/mm ²	100...265	415...1250
Modul smicanja	N/mm ²	150...350	—
Tvrdoća (Shore)	D	40...51	60...70
Indeks loma		1,51	1,54
Specifični toplinski kapacitet	JK ⁻¹ g ⁻¹	2,3	2,3
Toplinska provodnost	WK ⁻¹ cm ⁻¹	33 · 10 ⁻⁴	(46...50) · 10 ⁻⁴
Koeficijent toplinskog rastezanja	K ⁻¹	(10...22) · 10 ⁻⁵	(11...13) · 10 ⁻⁵
Temperatura stalne upotrebe	°C	80	120
Temperatura mekšanja ili taljenja	°C	110...120	130...140

nama, što omogućuje laganu preradbu ekstrudiranjem i injekcijskim prešanjem.

Polietilen visoke gustoće ima makromolekule uglavnom linearne strukture i vrlo male razgranatosti, pa zato velik udjel kristalne faze i veću gustoću (tabl. 2). Njegova gustoća iznosi 0,94...0,97 g/cm³, omekšava na temperaturi ~127 °C, a tali se na 132...141 °C. Tvrdoća i čvrstoća općenito su mu veće od vrijednosti za polietilen niske gustoće. Veće je krutosti i manje propusnosti za plinove, a izrazito mu je povećana i kemijska postojanost.

Linearni polietilen niske gustoće nastaje kopolimerizacijom etilena i 5...10% alfa-olefina. Najčešće su to 1-buten, 1-heksen i 1-okten. Tako nastaju pretežno linearne makromolekule polietilena s mnogo manjih bočnih skupina. Iako je gustoća tog tipa polietilena niska (0,917...0,935 g/cm³), ipak je on zbog linearne strukture sličniji polietilenu visoke gustoće. Njegove makromolekule imaju povećani stupanj kristalnosti, pa je povišeno i talište, a očituju se istodobno i neka dobra svojstva polietilena niske i polietilena visoke gustoće, npr. dobra žilavost uz nesmanjenu čvrstoću.

Polietilen ultravisoke molekularne mase, s prosječnom relativnom molekularnom masom 2 · 10⁶...6 · 10⁶ i gustoćom 0,94 g/cm³, vrlo je cijenjen kao tehnički materijal. Postojan je prema abraziji i umoru materijala, površina mu je glatka, pokazuje veliku udarnu žilavost i manji koeficijent trenja.

Kemijska svojstva polietilena. Polietilen je općenito postojan na djelovanje kemijskih supstancija, osim na djelovanje oksidirajućih kiselina, halogenih elemenata i nekih ketona. Zbog svoje ugljikovodične prirode potpuno je otporan prema utjecaju vode i ne apsorbira je. Na sobnoj temperaturi netopljiv je u otapalima, ali bubri dužim izlaganjem. Na temperaturi višoj od 60 °C postupno se otapa u ugljikovodičnim i kloriranim otapalima kao što su toluen, ksilen, tetralin i ugljik-tetraklorid.

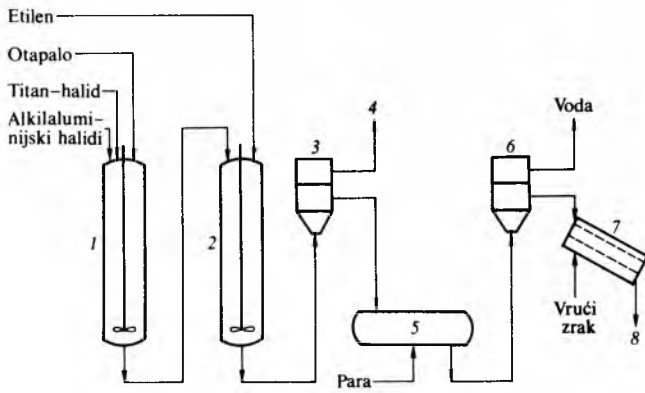
Unatoč velikoj kemijskoj otpornosti polietilena neka se njegova svojstva mijenjaju nakon dužeg djelovanja organskih tekućina i njihovih para. To se posebno primjećuje na smanjenoj otpornosti prema lomu prilikom istodobnoga mehaničkog naprezanja i djelovanja takvih reagensija (tzv. lom u mediju). Lom nastaje unutar sferolita, te na njihovim graničnim površinama širenjem i naprezanjem postojećih mikropukotina. Dodatkom elastomernih materijala ili komonomera, kao što je vinil-acetat, taj se nedostatak polietilena može gotovo potpuno ukloniti.

Polietilen je podložan procesima degradacije kada je izložen ultraljubičastom zračenju, kemijskoj ili termičkoj oksidaciji. Tim se procesima smanjuje molekularna masa, nastaju niskomolekulni produkti i umrežene strukture te slabija mehanička i električna svojstva. Degradacija se povećava preradbom na povišenim temperaturama ili dužim izlaganjem atmosferilijama. Termička se degradacija skoro potpuno sprečava dodatkom antioksidansa (do 1%) kao što su supstituirani fenoli i aromatski amini. Dodatkom posebne vrste čađe (do 2%) veoma se usporava fotooksidacija. Prozirnim materijalima dodaju se ultraljubičasti stabilizatori, npr. 2-hidroksi-4-alkoksibenzofenon i tiobisfenolni kompleksi nikla.

Proizvodnja polietilena. Postupci proizvodnje polietilena stavljaju se u postupke polimerizacije etilena uz visoki ili uz niski tlak. Naime, izborom vrste procesa, tlaka, temperature i katalizatora (inicijatora) može se utjecati na molekularnu masu polietilena, njenu razdiobu, granatost makromolekula i stupanj kristalnosti. Tako se dirigiraju i svojstva polimera, što omogućuje proizvodnju mnogih komercijalnih tipova polietilena za različita područja primjene.

Proizvodnja polietilena uz visoki tlak. Reakcijom uz tlak od 100...300 MPa i temperaturu od 150...300 °C nastaje polietilen niske gustoće. Visoki tlak pospješuje rast lanaca, dok visoka temperatura u prvom redu pogoduje stvaranju kraćih i dužih bočnih lanaca i povećanju razgranatosti makromolekula (sl. 6). Polimerizacija se odvija mehanizmom slobodnih radikala (v. Polimerizacija), a kao inicijatori dodaju se organski peroksidi, azo-spojevi ili elementarni kisik. Za razliku od svojih supstituiranih homologa, etilen ne stvara rezonantno stabilne radi-

Zieglerovih katalizatora) s kojima je moguće proizvesti i 600–700 kg polietilena po gramu metala katalizatora, a naknadno uklanjanje ostataka katalizatora nije potrebno.



Sl. 8. Shema proizvodnje polietilena niskotlačnim Zieglerovim postupkom. 1 priprema katalizatora, 2 polimerizacija, 3 filtriranje, 4 regeneriranje otapala, 5 destiliranje uz vodenu paru, 6 odvajanje vode, 7 sušenje, 8 otpremanje polietilena na homogeniziranje

U *Phillipsovu postupku* (prema tvrtki Phillips Petroleum Co.) primjenjuju se heterogeni katalizatori. Najpoznatiji je krom-oksida na nosaču (smjesa aluminij-oksida i silicij-dioksida). Neposredno prije reakcije katalizator se aktivira na povišenim temperaturama, a polimerizira se na temperaturi 65–180 °C i tlaku do 20 MPa u ugljikovodičnim otapalima (npr. u cikloheksanu) ili bez otapala u plinskoj fazi. Na nižim temperaturama reakcije nastali se polimer izdvaja u obliku suspenzije, a na temperaturi višoj od 130 °C zaostaje u otopini. Proces se odvija i kontinuirano, a katalizator se iz vruće otopine odvaja centrifugiranjem. Hlađenjem se izlučuje polimer, koji se nakon filtriranja suši i dalje obrađuje. U novijim postupcima upotrebljavaju se vrlo aktivni inicijatori u malim količinama, pa ih nije potrebno izdvajati iz polimera. Molekulska masa polietilena ovisi o aktivnosti inicijatora, tlaku i temperaturi reakcije. Na višim temperaturama i procesom u otopini nastaje polimer nižih molekulskih masa.

Polimerizacijom etilena uz niski tlak proizvodi se i *polietilen ultravisoke molekulske mase*. U principu se radi postupcima koji se primjenjuju za proizvodnju linearnog polietilena. Polazni etilen ne smije sadržati kisik, a polimerizira se kontinuirano u suspenziji u emaljiranim reaktorima uz temperaturu 80 °C i tlak do najviše 1 MPa. Kao suspenzijsko sredstvo služi benzinska frakcija destilacije nafte bez aromata s vrelištem 130–180 °C, a kao katalizator smjesa titan(III)-halogenida i organoaluminijevih spojeva. Polietilen se nakon filtriranja i sušenja dobiva u obliku finog praha.

Preradba i primjena polietilena. Polietilen se može preradivati svim glavnim postupcima preradbe plastomera. Najviše se primjenjuje ekstrudiranje, puhanje, injekcijsko prešanje i rotacijsko lijevanje, a otpresci i poluproizvodi daju se i strojno obrađivati. Metoda preradbe proizvedenog polietilena odabire se prema njegovim reološkim svojstvima. Ona ovisi o strukturi i veličini makromolekula, a procjenjuju se na temelju masenog protoka taline, tj. brzine istjecanja taline u određenim okolnostima. Temperatura preradbe polietilena također ovisi o vrijednosti masenog protoka taline, a obično je u rasponu 180–280 °C.

Zahvaljujući svojim dobrim mehaničkim svojstvima, kemijskoj postojanosti, nepropusnosti za vodu i druge neagresivne tekućine i relativno niskoj cijeni, polietilen je danas vrlo cijenjen tehnički materijal velike i raznolike primjene. U tu se svrhu proizvodi mnogo komercijalnih vrsta polietilena, koje se međusobno razlikuju prema strukturi, te prema vrsti i količini dodatka.

Polietilen niske gustoće danas se najviše upotrebljava za izradbu filmova i folija. Folije služe kao ambalažni materijal široke primjene, u prvom redu za pakiranje mnoštva poljoprivrednih i industrijskih prehrambenih proizvoda, od voća do

mlijeka, zatim kao ambalaža za tekstilne proizvode i različitu drugu robu u trgovini. Ekstruzijskim puhanjem proizvode se kutije i posude različitih oblika i volumena za pakiranje mnoštva industrijskih proizvoda. Polietilen istegnut do granice razvlačenja tijekom proizvodnje folija ponovnim zagrijavanjem i hlađenjem zauzima prvobitni oblik. Tako nastaje tzv. skupljajuća folija što služi za umatanje različitih predmeta i izradevina, od knjiga i igračaka do strojeva i namještaja. Prolaskom kroz zagrijani zračni tunel skupljajuća folija čvrsto obuhvati umotani predmet i poprimi njegov oblik. Od polietilena se izrađuju popularne ručne vrećice za nošenje i omotnice.

Polietilenski film služi za kaširanje papira, aluminija i tekstila. U poljoprivredi se polietilen upotrebljava za izradbu vreća za umjetna gnojiva i sredstva za zaštitu bilja, kao folija za zaštitu proizvoda od vlage, atmosferičarija i nečistoća, a prozirne folije i za izradbu plastenika. U građevinarstvu folije služe za zaštitu materijala i građevina u gradnji, kao materijal za izolaciju, kao podloga za umjetna jezera i sl. Polietilen se mnogo upotrebljava i u elektrotehnici, najviše za izolaciju kabela.

U mnogim područjima primjene, posebno u ambalažiranju, polietilen niske gustoće postupno se zamjenjuje linearnim polietilenom niske gustoće. Njegova veća čvrstoća omogućuje izradbu tanjih filmova, a puhanji filmovi za proizvodnju trgovačkih vrećica jeftiniji su od natraskog papira.

Od polietilena visoke gustoće, koji je još tvrdi i više temperature mekšanja, izrađuju se injekcijskim prešanjem posude većeg volumena za upotrebu u kućanstvu i industriji, zatim košare, posude i boce za ambalažiranje prehrambenih, farmaceutskih i kemijskih proizvoda. Vrlo velike posude izrađuju se rotacijskim lijevanjem. Staklenim vlaknima ojačani polietilen služi kao materijal prilikom izradbe čamaca i sportskih brodova. Od polietilena se proizvode i benzinski rezervoari za automobile.

Polietilen ultravisoke molekulske mase teško se prerađuje i zato se većina njegovih izradevina dobiva tlačnim lijevom. Najviše služi za izradbu predmeta od kojih se zahtijeva veća kemijska postojanost, postojanost prema abraziji i umoru materijala. Od njega se izrađuju vreće za kemijske proizvode, dijelovi strojeva i uređaja, postolja, vodilice, mjenjači i dijelovi sportske opreme. Služi i za izradbu velikih transportnih posuda za ugljen, rude, žito i druge poljoprivredne proizvode, te za unutrašnje obloge teretnih brodova za prijevoz ugljena, rude i nafte.

Kako se polietilen u vrlo velikim količinama upotrebljava kao ambalažni materijal, sve je veći problem i njegova uklanjanja kao otpada. U toku su intenzivna istraživanja s ciljem da se proizvede polietilen koji bi se s vremenom razgrađivao biokemijski ili djelovanjem svjetla. Ispituje se mogućnost ugrađivanja prikladnih spojeva koji apsorbiraju ultraljubičasto zračenje kao što su karbonilni spojevi (vinil-keton, benzofenon), soli karboksilnih kiselina s prijelaznim metalima, neki kelati i sl. Uz to se dodaju i spojevi koji pospješuju oksidaciju (ditiokarbamati, željezo(III)-kompleksi).

Kopolimeri etilena. Etilen lako tvori kopolimere s mnogim vinilnim monomerima. Međutim, u upotrebi je samo nekoliko kopolimera s poboljšanim svojstvima.

Kopolimer etilena s vinil-acetatom (EVAC) najvažniji je kopolimer etilena. Proizvodi se visokotlačnim postupkom, slično proizvodnji polietilena niske gustoće. Već prema omjeru monomernih reaktanata u reakcijskoj smjesi, proizvodi se homogeni kopolimer etilena s udjelom vinil-acetata 10–60%. Povećanjem udjela vinil-acetata smanjuje se kristalnost, a povećava se prozirnost, površinski sjaj, savitljivost i elastičnost. Povećava se također i otpornost prema ozonu, djelovanju ultraljubičastog zračenja i lomu u mediju.

Kopolimer s udjelom vinil-acetata do 15% sličan je polietilen niske gustoće, ali se lakše prerađuje. Služi za izradbu prozirnih filmova i ambalaže za prehrambene i farmaceutske proizvode. Kopolimer sa 15–30% vinil-acetata fleksibilan je kao poli(vinil-klorid), ali s tom prednosti što se fleksibilnost postiže bez upotrebe plastifikatora, pa izlaganjem toplini ne postaje krhak. Lako se miješa s mnogim drugim polimerima i služi kao modifikator njihovih svojstava. U te se svrhe upotrebljava

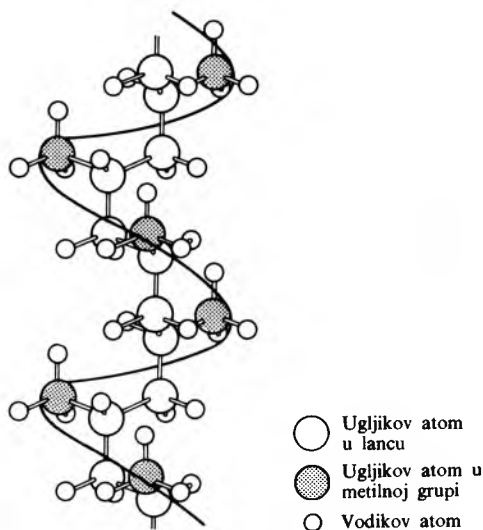
i kopolimer sa 60% vinil-acetata, koji se ističe svojim elasto-mernim svojstvima.

Kopolimeri etilena s esterima akrilne kiseline (etil-akrilat, butil-akrilat) proizvode se također visokotlačnim postupkom. Ističu se dobrom elastičnošću i na nižim temperaturama, toplinskom postojanošću, dobrim električnim svojstvima, malim koeficijentom trenja i otpornošću prema habanju, a služe uglavnom kao modifikatori u proizvodnji bitumenskih ljepila.

Kopolimeri etilena s nezasićenim kiselinama proizvode se modificiranim postupkom za proizvodnju etilena niske gustoće uz povećani tlak i temperaturu. Najpoznatiji su kopolimeri sa 5...10% akrilne i metakrilne kiseline. Njihove makromolekule međusobno su povezane metalnim ionima, koji s karboksilnim skupinama čine soli i tako tvore umreženu strukturu. Zbog takva se ionskog povezivanja ti kopolimeri nazivaju *ionomerima*. To su plastomerni materijali s mnogim dobrim svojstvima kao što je prozirnost, žilavost, otpornost prema abraziji, utjecaju ulja, masti, detergenata i mnogih kemikalija. Najviše se primjenjuju za kaširanje papira i metalnih podloga, zatim za izradbu dijelova za instrumente, hladnjake, automobile, za sportsku opremu itd.

POLIPROPILEN

Polipropilen (PP) je plastomer linearnih makromolekula opće formule $[-CH(CH_3)-CH_2-]_n$. Raspored metilnih skupina u lancu je pravilan, tj. one se uvijek nalaze na svakom drugom ugljikovu atomu. Međutim, makromolekule polipropilena mogu se razlikovati s obzirom na steričku orijentaciju metilnih skupina. Ako su sve orijentirane jednako, polipropilen je izotaktičan, ako im je orijentacija statistička, radi se o ataktičnom polipropilenu, dok orijentacija naizmjenično u jednom i u drugom smjeru daje sindiotaktični polipropilen. Poželjno je da polipropilen sadrži što veći udjel izotaktične strukture. Zahvaljujući toj steričkoj pravilnosti lanci makromolekula tvore spiralnu strukturu u obliku zavojnice (sl. 9), a takva struktura pogoduje kristalizaciji, što je preduvjet dobrim svojstvima polipropilena. Komercijalni polipropilen sadrži do 90% izotaktičnih sekvenca sa stupnjem kristalnosti 60...70%, što ovisi i o ranijoj toplinskoj obradbi.



Sl. 9. Vijčana (helikoidna) konformacija izotaktičnog polipropilena

Polipropilen jedan je od najlakših polimernih materijala (gustoća 0,90...0,91 g/cm³). Visoko talište omogućuje upotrebu polipropilena u relativno širokom temperaturnom području. Tako je talište čistog izotaktičnog polipropilena 176 °C, dok se tehnički polipropilen tali u temperaturnom području 160...170 °C. Srednja molekularna masa standardnih tipova polipropilena iznosi 200 000...500 000. S porastom molekularne mase i s povećanim udjelom ataktične strukture smanjuje se tvrdoća, vlažna čvrstoća, gustoća, krutost, postojanost izmjera i tečljivost taline

polipropilena. Važna je i raspodjela molekularnih masa, pa se tako tečljivost taline povećava s većim udjelom nižih molekularnih masa, ali istodobno opada udarna žilavost materijala. Polipropilen se odlikuje dobrom uravnoteženošću svojih mehaničkih, toplinskih i električnih svojstava (tabl. 3). Mnoga svojstva polipropilena slična su svojstvima polietilena niske gustoće. Međutim, polipropilen ima veću tvrdoću i vlažnu čvrstoću, elastičniji je, prozirniji i sjajniji uz podjednaku propusnost za plinove i pare. Nedostatak je polipropilena mala udarna žilavost, posebno na temperaturama nižim od sobne. Taj se nedostatak može ublažiti kopolimerizacijom s drugim α -olefinima, najviše s etilenom, koji se dodaju u količini 5...20%.

Tablica 3
FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA
POLIPROPILENA

Gustoća	g/cm ³	0,90...0,91
Vlažna čvrstoća	N/mm ²	31...41
Produljenje pri raskidu	%	100...600
Tlačna čvrstoća	N/mm ²	38...55
Zarezna udarna žilavost (Izod)	J/m	21...53
Modul elastičnosti	N/mm ²	1100...1500
Modul smicanja	N/mm ²	800
Tvrdoća (Rockwell)		R 80...100
Indeks loma		1,49
Specifični toplinski kapacitet	JK ⁻¹ g ⁻¹	2
Toplinska provodnost	WK ⁻¹ cm ⁻¹	12·10 ⁻⁴
Koeficijent toplinskog rastezanja	K ⁻¹	(8,1...10)·10 ⁻⁵
Temperatura stalne upotrebe	°C	120...160
Temperatura mekšanja ili taljenja	°C	160...170

Čisti polipropilen izvrstan je električni izolator zahvaljujući nepolarnom karakteru svojih makromolekula. Međutim, izolacijska sposobnost polipropilena onečišćenog ostacima metalnih katalizatora mnogo je slabija.

Kao i većina kristalastih poliolefina, polipropilen je vrlo stabilan prema djelovanju vode, organskih otapala, maziva i drugih uobičajenih reagensija, a ni anorganske kemikalije ne mijenjaju njegova svojstva do 120 °C. Međutim, neotporan je prema jakim oksidansima, pa je podložan oksidacijskoj degradaciji, posebno na povišenim temperaturama kojima je izložen tokom preradbe. Dodatkom malih količina antioksidansa, kao što su, npr., neki supstituirani fenoli i amini, taj se nedostatak skoro potpuno ispravlja. Stabilnost prema ultraljubičastom zračenju postiže se dodatkom stabilizatora, npr. derivata hidroksibenzenetriazola ili posebne vrste čađe u količini do 2%.

Proizvodnja polipropilena. Propilen se može proizvesti u upotrebljiv polimer jedino koordinativnom polimerizacijom uz prikladan katalizator. Radikalna i anionska polimerizacija ne daju nikakve rezultate, a kationskom se polimerizacijom dobivaju niskomolekularna ulja.

Danas se polipropilen proizvodi mehanizmom koordinativne polimerizacije (v. *Polimerizacija*) uz Ziegler-Nattine katalizatore. Takva je polimerizacija prilično stereospecifična, pa proizvod sadrži veliki udjel izotaktične kristalne faze. Sirovina za proizvodnju polipropilena jest monomer propilen (propen), CH₃-CH=CH₂, plinoviti ugljikovodik s vrelištem -47,7 °C. Propilen namijenjen polimerizaciji mora biti vrlo čist, a pogotovo ne smije sadržati vodu, kisik i njegove spojeve, sumporne spojeve, diene, aceten i srodne tvari, jer bi one djelovale kao snažni katalitički otrovi.

Prvobitni Ziegler-Nattini katalizatori za polimerizaciju propilena (tzv. katalizatori prve generacije) upotrebljavaju se još i danas i sadrže dvije glavne komponente: titan-triklorid, TiCl₃, te dietilaluminij-klorid. Te tvari čine ekvimolarni kompleksni spoj, Al(C₂H₅)₂Cl·TiCl₃, u kojemu ligandi (etilne grupe i klor) mogu mijenjati svoja mjesta. Još se veća stereospecifičnost, tj. veći udjel izotaktične kristalne faze u polipropilenu postiže upotrebom vrlo djelotvornih katalizatora tzv. druge generacije.

u kojima je titan-triklorid modificiran spojevima s elektronskim svojstvima.

Za proizvodnju polipropilena primjenjuje se nekoliko tehničkih postupaka, koji se razlikuju u modifikaciji katalizatora, mediju polimerizacije, načinu kontrole molekulske mase i načinu uklanjanja ataktnog polimera. Svaki se postupak sastoji od nekoliko faza. Nakon pripreme katalizatora propilen se polimerizira, a po završetku reakcije katalizator se deaktivira i polimer čisti uklanjanjem ataktnog dijela, ostataka katalizatora i otapala. Nakon toga polimer se suši i doraduje uz dodatak stabilizatora i ostalih aditiva. U komercijalnoj formi polipropilen je obično granulat, ali može biti i prašak.

Polimerizacija propilena može se provesti u suspenziji, u tekućem propilenu (u masi), u plinskoj fazi i u otopini. Svi ti procesi mogu se primijeniti i za proizvodnju kopolimera propilena i drugih α -olefina. Najviše se primjenjuje *polimerizacija u suspenziji*. U reakciju se uvode monomerni propilen, katalizator, vodik i sredstvo za suspendiranje. Vodik treba da kontroliranim hidrogeniranjem na krajevima rastućih lanaca regulira veličinu makromolekula, tj. molekulu masu polimera. Kao sredstva za suspendiranje i razrjeđivanje služe zasićeni ugljikovodici sa 6–11 ugljikovih atoma, vrlo čisti i bez primjesa aromata i nezasićenih i polarnih spojeva. Proces se provodi u cijevnim ili autoklavnim reaktorima kojih je obično više (do 6) kaskadno spojenih u seriju. Temperatura reakcije iznosi 45–85 °C uz tlak do 2 MPa. Tijekom procesa nastali polipropilen izlučuje se u obliku finih čestica, a na izlasku iz reaktora smjesa sadrži 20–30% suspendiranog polimera. Smanjenjem tlaka odvaja se zaostali monomer, a katalizator se zatim deaktivira i otapa dodatkom otopine solne kiseline. Centrifugiranjem ili filtriranjem odvaja se suspendirani polimer, ispire, suši, miješa s dodacima, ekstrudira u granule i skladišti.

Polimerizacija u masi odvija se u tekućem propilenu. To je, zapravo, posebna vrsta polimerizacije u suspenziji, u kojoj monomer ujedno služi i kao sredstvo za suspendiranje i razrjeđivanje. Tako se u reakcijskim uvjetima osigurava i maksimalna moguća koncentracija monomera, pa je reakcija vrlo brza. Radi se na temperaturi ~50 °C, a tlak iznosi do 3 MPa, obično ~1 MPa više nego prilikom obične suspenzijske polimerizacije propilena. U reaktor za polimerizaciju doziraju se svjež i recikliran propilen, katalizator i vodik. Polimer se kontinuirano odvaja s dna reaktora ili se polimerna suspenzija prebacuje u posebnu posudu, gdje se pod tlakom 0,03 MPa uklanja neproreagirani monomer. Polimerni prah čisti se od ataktnog dijela i ostataka katalizatora tekućinskom ekstrakcijom, uobičajeno u dva stupnja, u azeotropnoj smjesi *n*-heptana i izopropanola na temperaturi 80 °C. Suspendirani polimer odvaja se centrifugiranjem, suši i zatim doraduje.

Primjena polipropilena. Raznolike mogućnosti primjene polipropilena proizlaze iz njegovih uravnoteženih svojstava, mogućnosti kopolimerizacije, modifikacije i lakoće preradbe. Za razliku od drugih poliolefina, polipropilen lagano tvori kompozitne materijale s anorganskim punilima. Stoga se polipropilenski plastični materijali mogu općenito svrstati u 3 osnovne skupine: homopolimeri, kopolimeri s manjim udjelom drugih α -olefina i modificirani polipropilen s punilima kao što su azbest, talk, kalcij-karbonat, staklena vlakna, grafitna vlakna i dr. Međutim, u praksi se primjenjuje oko 100 komercijalnih vrsta polipropilena, koje se međusobno razlikuju prema molekularnoj masi, vrsti i količini komonomera, dodataka i punila, sposobnosti bojenja, metalizacije i sl.

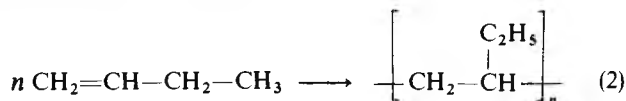
Polipropilen se prerađuje injekcijskim prešanjem ili ekstrudiranjem. Oba su postupka vrlo prikladna za njegovu preradbu, ali se, sudeći prema količini prerađenog polipropilena i raznolikosti proizvoda, ekstrudiranje nešto više i češće primjenjuje. Temperatura je preradbe homopolimera i kopolimera 200–280 °C, a kompozitnih vrsta ~300 °C. Injekcijskim se prešanjem dobiva mnoštvo različitih proizvoda, od vrlo malih i precizno izrađenih, pa do velikih predmeta kao što je trup nekog čamca. Tako se izrađuje i čitav niz poluproizvoda i gotovih proizvoda koji se upotrebljavaju u automobilskoj, tekstilnoj i elektroindustriji, u proizvodnji namještaja, zatim kao

oprema i dijelovi aviona, kućišta za televizore, sanduci za transport, medicinski pribor, posuđe i predmeti za kućanstvo i sl.

Ekstrudiranjem se polipropilen najčešće prerađuje u tehnički materijal različitih oblika kao što su ploče, folije, vrpce, umjetna vlakna i cijevi. Folije su prozime i fiziološki neopasne, pa služe kao odlična ambalaža u mnoge svrhe, među ostalim i za pakiranje hrane. Orijentirane folije pokazuju povećanu čvrstoću i tvrdoću i na nižim temperaturama. Polipropilenska vlakna ističu se svojom malom gustoćom i od svih su umjetnih vlakana najotpornija prema djelovanju vode i većine kemikalija. Zbog toga se ta vlakna mnogo upotrebljavaju za izradbu užarske robe za jedrilice i brodove, za ribarske mreže i sl. Polipropilenske ploče proizvedene ekstrudiranjem široke su do 3 m, a debele do 3 cm, ali se posebnim postupkom izravno od granulata mogu dobiti i veće ploče. One se mogu lijepiti na betonske i čelične podloge, a s metalnim pločama mogu se kombinirati u slojeve, pa služe kao konstrukcijski elementi u gradnji različitih aparatura i postrojenja, betonskih i metalnih spremnika za kemikalije i sl. U posljednje se vrijeme polipropilen mnogo upotrebljava za izradbu cijevi i vodova za transport korozivnih tekućina i plinova, zatim za provođenje ulja, morske vode, tople vode za grijanje itd. Od polipropilena se ekstrudiranjem izravno izrađuju i mnogi gotovi proizvodi kao što su različite boce, posude i spremnici. Boce od polipropilena mogu izdržati povišene temperature i mogu se sterilizirati parom, što nalazi važnu primjenu u medicini i farmaciji.

POLI(1-BUTEN)

Osim polietilena i polipropilena ubraja se i poli(1-buten) (PB) u tehnički važne poliolefine. Proizvodi se katalitičkom polimerizacijom 1-butena



Kao što je bilo opisano za polipropilen, mogu se i makromolekule poli(1-butena) međusobno razlikovati s obzirom na stereičku orijentaciju svojih etilnih grupa. Polimerizacijom 1-butena uz Ziegler-Nattine katalizatore može nastati ataktni (statistička orijentacija) i izotaktni poli(1-buten) (orijentacija etilnih grupa u istom smjeru), dok se sindiotaktni polimer (orijentacija etilnih grupa naizmjenično u jednom i u drugom smjeru) nije do sada tako uspio sintetizirati. Ataktni poli(1-buten) ne kristalizira, dok je stupanj kristalnosti izotaktnog poli(1-butena) ~50%. Kristalna struktura izotaktnog poli(1-butena) osigurava mu dobra mehanička i druga svojstva, pa samo takav materijal služi za praktičnu primjenu. Lanci takva polimera oblikuju spiralnu strukturu u obliku zavojnice i pojavljuju se u više kristalnih modifikacija. Među svim je polimernim materijalima polimorfizam poli(1-butena) najviše izražen, pa se mijenjanjem kristalizacijskih uvjeta može utjecati na njegove tehničke karakteristike.

Kao izvor 1-butena za tehničku polimerizaciju poli(1-butena) služi frakcija nafte koja sadrži ugljikovodike sa 4 ugljikova atoma. Iz te se frakcije izobuten odvaja ekstrakcijom, a ostatak nakon hidrogeniranja i destilacije sadrži 99,5% 1-butena.

Već prema izboru katalizatora i uvjetima polimerizacije može se dobiti poli(1-buten) različite vrste i svojstava. Tehnički je važan samo visokomolekulni kristalasti polimer, koji se dobiva sintezom uz Ziegler-Nattine katalizatore (v. *Polipropilen* u ovom članku) u suspenziji ili u masi. Polimerizacija se u suspenziji provodi u inernim ugljikovodicima kao što su heksan ili benzen. Radi se pri tlaku 0,2–1,1 MPa i temperaturi 20–100 °C. Molekulska masa polimera regulira se temperaturom (niža temperatura pogoduje stvaranju veće mase) i dodavanjem vodika. Pri kraju reakcije katalizator se deaktivira dodatkom vode ili alkohola.

Svojstva i upotreba poli(1-butena). Visokomolekulni poli(1-buten), koji se upotrebljava kao konstrukcijski polimerni materijal, viših je molekularnih masa od polietilena i polipropilena. Prema svojim je glavnim fizikalnim svojstvima (gustoća, talište,

staklište) sličniji polietilenu, iako je strukturno sličniji polipropilenu. Od tih je polimera nešto mekši i manje krut, a ističe se i postojanošću na nižim temperaturama. Njegova gustoća iznosi $0,91 \text{ g/cm}^3$, vlačna čvrstoća 29 N/mm^2 , produljenje pri raskidu 360%. Odlika je poli(1-buten) u tome što mu se neka od važnih mehaničkih svojstava praktički ne mijenjaju s vremenom, pa je u prednosti prema ostalim poliolefinskim polimernim materijalima. Tako se, npr., nakon kratkog početnog pada naprezanje razvlačenjem s vremenom ne mijenja, što rezultira u statičkoj trajnoj čvrstoći i postojanosti prema stvaranju napuklina od naprezanja. Posebno je vrijedno što se ta svojstva zadržavaju i na povišenim temperaturama. Poli(1-buten) se ističe i malom klasičnom deformacijom u području ispod granice razvlačenja, tzv. puzanjem, koje je i na temperaturi 100°C bitno manje od puzanja drugih poliolefinskih polimernih materijala.

Kemijska svojstva poli(1-buten) također su vrlo dobra zahvaljujući njegovoj parafinskoj strukturi. Tako je on postojan prema uobičajenim kemikalijama, kao što je većina kiselina, lužina i soli, prema alkoholima i ketonima. Međutim, poli(1-buten) bubri ili se otapa u vrućim aromatskim i kloriranim ugljikovodicima, a ni prema djelovanju alifatskih ugljikovodika nije tako postojan kao polietilen i polipropilen.

Poli(1-buten) se lako prerađuje uobičajenim postupcima, najčešće ekstrudiranjem i injeksijskim prešanjem.

Dobra mehanička, električna i kemijska svojstva čine poli(1-buten) vrlo upotrebljivim konstrukcijskim polimernim materijalom. Mnogo se upotrebljava u proizvodnji različitih vrsta cijevi i vodova za provođenje tople vode. Osim toga, od poli(1-buten) izrađuju se i ploče, folije, filmovi i sličan materijal koji se široko primjenjuje u proizvodnji ambalaže. Zahvaljujući kemijskoj postojanosti poli(1-buten) služi u kemijskoj industriji za izradbu antikoroziivnih vodova i za površinsko prevlačenje spremnika i posuda za transport i skladištenje kemijski agresivnih supstancija. Njegova dobra električna svojstva u kombinaciji s malom krutošću i s postojanošću prema stvaranju napuklina od naprezanja čine ga također dobrim materijalom za oblaganje kabela.

POLISTIREN

Polistiren (PS) je plastomer linearnih makromolekula opće formule $[-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-]_n$. Polistiren je vrlo važan polimer zbog svojih dobrih svojstava i niske cijene. U ukupnoj svjetskoj proizvodnji polimernih materijala zauzima treće mjesto.

Ziegler-Nattinih inicijatora može proizvesti i stereoregularan, kristalast polistiren. Vrlo je krhak, male udarne žilavosti, visokog tališta i loše preradljivosti, pa se tehnički ne primjenjuje.

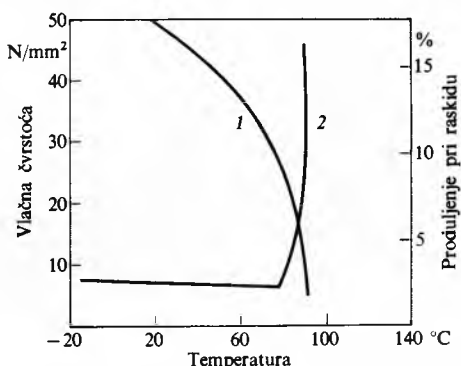
Polimerizacijom čistog stirena nastaje polistiren kao homopolimer, kojemu se prema potrebi dodaju antistatici, svjetlosni stabilizatori, bojila i pigmenti, sredstva protiv gorenja i sl.

Modificiranjem polistirena kaučukom stvara se dvofazni sustav, pa se tako proizvodi polistiren posebnih svojstava, u prvom redu visoke udarne žilavosti.

Stiren lako tvori kopolimere s mnogim monomerima. Najvažniji je među njima kopolimer stiren-akrilonitril (SAN), koji se također može modificirati kaučukom i dati vrlo upotrebljiv terpolimer akrilonitril-butadien-stiren (ABS).

Polistiren se uz dodatak ugljikovodika niska vrelišta može prevesti u čvrsti pjenasti materijal, danas vrlo cijenjeni materijal široke primjene.

Homopolimerni polistiren plastomerni je materijal vrlo dobrih mehaničkih (sl. 10), toplinskih i izolacijskih svojstava (tabl. 4). Gustoća mu je $1,05\text{--}1,06 \text{ g/cm}^3$, brojčani prosjek relativne molekularne mase iznosi $60\,000\text{--}180\,000$, a maseni prosjek $200\,000\text{--}400\,000$. Tvrd je i krhak, sličan staklu (staklast) i proziran, male udarne žilavosti, velikog indeksa loma i velike svjetlosne propusnosti. Staklište mu je na temperaturi $80\text{--}100^\circ\text{C}$, pa se može primjenjivati samo do temperature 70°C . Ta se temperatura primjene znatno smanjuje povećanjem udjela preostalog monomera u polimeru. Na temperaturi višoj od 300°C polistiren se naglo depolimerizira i razgrađuje. Pod-



Sl. 10. Ovisnost nekih mehaničkih svojstava polistirena o temperaturi. 1 vlačna čvrstoća, 2 produljenje pri raskidu

Tablica 4
FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA POLISTIRENA

Svojstvo		PS	HIPS	SAN	ABS
Gustoća	g/cm^3	1,05...1,06	1,05...1,07	1,08	1,03...1,06
Vlačna čvrstoća	N/mm^2	35...55	22...34	50	41...56
Produljenje pri raskidu	%	1...2	13...60	—	5...25
Tlačna čvrstoća	N/mm^2	80...110	28...62	—	75...85
Zarezna udarna žilavost (Izod)	J/m	13...20	25...600	18	160...320
Modul elastičnosti	N/mm^2	2400...3300	1800...3200	3600...3800	2000...2800
Tvrdoća (Rockwell)		M 65...80	M 20...80	—	R 107...115
Indeks loma		1,59	—	—	—
Specifični toplinski kapacitet	$\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	1,3	1,3	—	1,3...1,7
Toplinska provodnost	$\text{W K}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$(10\text{--}14) \cdot 10^{-4}$	$(4\text{--}13) \cdot 10^{-4}$	$32 \cdot 10^{-4}$	$(19\text{--}33) \cdot 10^{-4}$
Koeficijent toplinskog rastezanja	K^{-1}	$(6\text{--}8) \cdot 10^{-5}$	$(8\text{--}10) \cdot 10^{-5}$	$(6\text{--}8) \cdot 10^{-5}$	$(8\text{--}10) \cdot 10^{-5}$
Temperatura stalne upotrebe	$^\circ\text{C}$	70	65	85	75...90
Temperatura mekšanja ili taljenja	$^\circ\text{C}$	100...105	85...90	110	90...100

PS polistiren
HIPS polistiren visoke žilavosti
SAN kopolimer stiren-akrilonitril (20...35% akrilonitrila)
ABS terpolimer akrilonitril-butadien-stiren

Polistiren se industrijski proizvodi lančanom polimerizacijom stirena $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ uz slobodne radikale. Tako nastaje polistiren ataktične konfiguracije, tj. takve u kojoj su fenilne skupine kao supstituenti u makromolekuli prostorno smješteni statistički, te je ataktični polistiren amorfan. On se lako prerađuje i pokazuje mnoga dobra svojstva važna za praktičnu primjenu. U laboratorijskom se mjerilo uz pomoć

ložan je i fotokemijskoj razgradnji prilikom izlaganja sunčanim zračenju. Dodatkom malih količina (do 0,5%) antioksidansa može se otpornost prema toplinskoj i fotokemijskoj razgradnji znatno povećati. Polistiren je i izvrstan električni izolator.

Zbog nepolarnosti svojih makromolekula polistiren je hidrofoban. Na običnoj je temperaturi otporan prema djelovanju

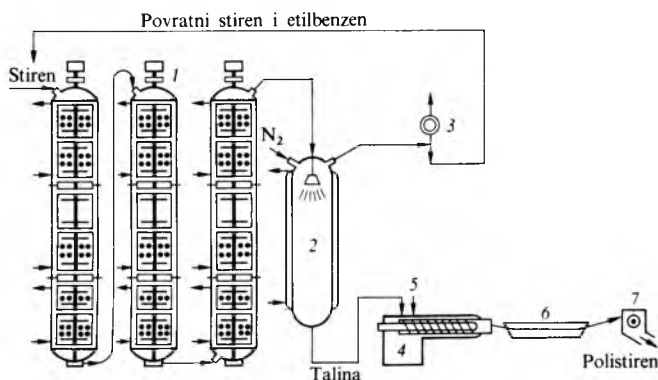
kiselina, uz izuzetak dušične i ledene octene kiseline, koje ga razgrađuju. Na njega ne djeluju ni razrijeđene alkalijske, niži alkoholi, glicerol, ulja, masti ni otopine soli. Međutim, lako se otapa u sumporovodiku, aromatskim i kloriranim ugljikovodcima, a donekle i u esterima, ketonima i piridinu.

Proizvodnja. Stiren je jedan od rijetkih vinilnih monomera koji mogu stvarati polimer prema bilo kojemu od triju mehanizama lančane polimerizacije: pomoću slobodnih radikala, kationskom ili anionskom polimerizacijom. Industrijski postupci osnivaju se samo na polimerizaciji uz slobodne radikale inicirane termički ili kemijskim inicijatorima.

Najvažniji tehnički procesi proizvodnje jesu polimerizacija u masi i u suspenziji, a mnogo se rjeđe polimerizira u otopini i emulziji.

Polimerizacijom stirena u masi nastaje proizvod velike gustoće, velike prozirnosti i izvrsnih električnih izolacijskih svojstava. Tehnološka provedba tog procesa otežana je zbog velike količine topline koja nastaje tokom reakcije i zbog velike viskoznosti reakcijskog sustava. Polimerizacija stirena u masi odvija se bez dodatka inicijatora, na visokim temperaturama i uz manje količine neutralnog otapala, uobičajeno etilbenzena. Reakcija započinje dimerizacijom stirena, a nastali dimer zatim s novom molekulom stirena stvara radikale koji djeluju kao inicijatori polimerizacije. Slijedi brzi rast lanca (propagacija) uz nastajanje polimera velikih molekularnih masa.

U postrojenju za kontinuiranu polimerizaciju stirena (sl. 11) stiren se sa 5...15% etilbenzena provodi kroz niz od tri reaktora uz postupno povećanje temperature od 110...170 °C. Rastaljena polimerna masa odvodi se u vakuumski isparivač, gdje se na temperaturi 230...250 °C otpari otapalo i zaostali monomer, koji se zatim ponovno vraćaju u proces. Vrlo čisti polistiren provodi se kroz ekstruder, hladi i granulira.



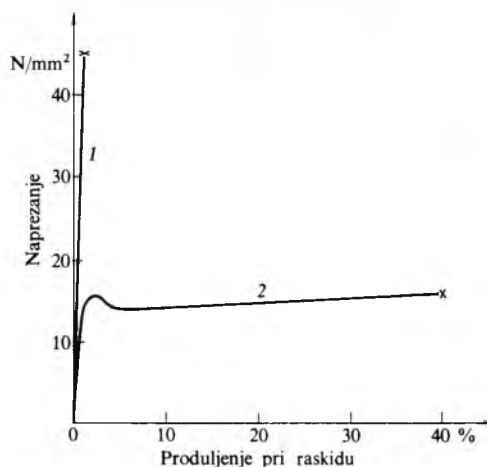
Sl. 11. Shema proizvodnje polistirena polimerizacijom u masi. 1 reaktori, 2 vakuumski isparivač, 3 vakuumska pumpa, 4 ekstruder, 5 primješavanje dodataka, 6 vodeno hladilo, 7 granulatore

Polimerizacijom stirena u suspenziji proizvode se sve komercijalne vrste polistirena, a ona je ujedno i osnovni postupak za proizvodnju pjenastog polistirena. Provodi se u velikim autoklavnim reaktorima obujma 10...100 m³. Radi se u vodenoj suspenziji, u kojoj je omjer stirena 0,5:1 do 1,2:1, a veličina čestica stirena 0,1...1 mm. Kao sredstva za održavanje stabilnosti suspenzije služe male količine anorganskih netopljivih soli (kalcij-fosfat, barij-sulfat, magnezij-karbonat), tenzida ili vodotopljivih polimera, npr. poli(vinil-alkohol). Tijekom procesa nastaje i kontrakcija volumena, koja za potpunu konverziju stirena u polistiren iznosi 16,2%. Inicijatori reakcije obično su u monomeru topljivi organski peroksidi, npr. benzoil-peroksid, *t*-butil-perbenzoat i dikumil-peroksid ili njihove smjese. Proces se provodi programiranim porastom temperature od 90...135 °C u trajanju 6...8 sati. Po završetku reakcije polistirensko se zrnje ispiri, odvaja centrifugiranjem, suši i ekstrudira u granule. Proizvod sadrži samo 0,1...0,3% nereagiralog monomera, ali je donekle onečišćen sredstvima za održavanje stabilnosti suspenzije.

Polistiren visoke žilavosti (HIPS), nazvan i modificiranim polistirenom ili polistirenom otpornim na udar, dvofazni je su-



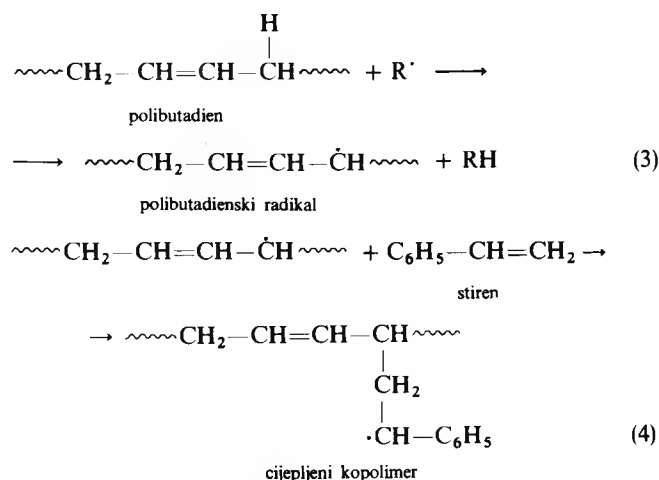
Sl. 12. Čestice elastomera u polistirenu visoke žilavosti snimljene elektronskim mikroskopom



Sl. 13. Usporedba produljenja pri raskidu polistirena (1) prema modificiranom polistirenu (2)

stav fino dispergiranih čestica elastomera, najčešće polibutadiena, u polistirenu (sl. 12). Komercijalne vrste polistirena visoke žilavosti sadrže 3...12% polibutadiena s veličinom elastomernih čestica 1...5 nm. Za razliku od običnog polistirena, koji je tvrd i krhak materijal, pa puca već pri produljenju od 1%, modificirani je polistiren vrlo žilav i može se prije loma istegnuti i do 60% svoje početne duljine (sl. 13). Tom kombiniranim polimerom materijalu polistiren daje umjerenu krutost i dobra preradbenost svojstva, a elastomer mu povećava elastičnost i udarnu žilavost (tabl. 4). Naime, čestice elastomernog polibutadiena zaustavljaju širenje mikropukotina, koje bi kasnije svojim napredovanjem uzrokovala lom materijala. Osim toga, otpornost prema udaru i lomu ovisi i o adheziji između polistirenske i polibutadienske faze. Međusobno povezivanje tih dviju faza na njihovoj granici postiže se kopolimerizacijom stirena i butadiena uz stvaranje cijepljenog kopolimera. U njemu su lanci polistirena vezani (cijepljeni) na polibutadien kao glavni lanac umreženih makromolekula.

Proizvodnja polistirena visoke žilavosti. Miješanje taline ili lateksa polistirena i polibutadiena jednostavan je proizvodni postupak, ali su te dvije faze nepovezane, pa nastaje proizvod slabije kvalitete. Danas se kvalitetni polistiren visoke žilavosti proizvodi postupkom kojim se na granicama faza stvara cijepljeni kopolimer što ih povezuje. Inicijatori polimerizacije su organski peroksidi, tvari koje lako stvaraju radikale. Primarni radikal inicijatora uklanja alilni vodikov atom iz polibutadienske makromolekule. Tako na glavnom lancu nastaje novo radikalno mjesto, na kojem zatim raste sporedni polistirenski lanac ili se glavni lanci međusobno umrežuju



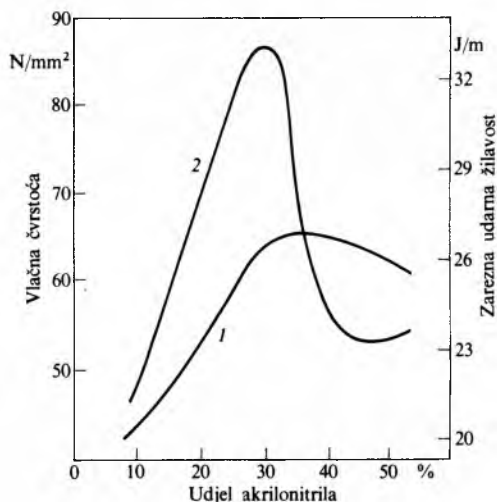
Polimerizacija se provodi u masi, suspenziji ili emulziji. Najčešći je kombinirani proces, koji se do nekog stupnja vodi u masi, a nastavlja se i završava u suspenziji. Proces koji bi se do kraja vodio samo u masi bio bi otežan zbog velike viskoznosti i nemogućnosti jednolikog odvođenja topline reakcije. Proces započinje u autoklavnim reaktorima, a temperatura se od 70 °C postupno povećava. Pri niskim konverzijama monomera u polimer nastali polistiren dispergirani su u kontinuiranoj polibutadienskoj fazi. Te su dvije nemješljive faze odvojene, a cijepljeni se kopolimer nalazi na njihovim dodirnim površinama. Porastom konverzije raste udjel polistirena, a pri konverziji 10...15% nastupa inverzija faza, tj. polistiren postaje kontinuiranom fazom s dispergiranim česticama polibutadiena. Konverzija se može pratiti mjerenjem promjene viskoznosti tijekom polimerizacije. Prilikom inverzije rastuća viskoznost reakcijske smjese naglo padne, da bi zatim nastavila rasti.

Nakon inverzije faza dozira se voda i sredstva za održavanje stabilnosti suspenzije. Vodena se suspenzija postupno zagrijava do 130 °C kroz nekoliko sati i na toj se temperaturi održava do potpune pretvorbe stirena u polistiren. Polimerno se zrnje odvaja centrifugiranjem, ispire, suši i ekstrudira u granule. Čitav proces traje ~15...20 sati.

Preradba i primjena polistirena. Polistiren se odlikuje laganom preradljivošću. Njegova je talina male viskoznosti u velikom temperaturnom području, pa zato vrlo dobro ispunjava kalupe. Prerađuje se svim procesima preradbe plastomera u temperaturnom području 180...250 °C, posebno injekcijskim prešanjem, ekstrudiranjem u ploče i filmove te puhanjem u predmete različitih oblika. Ekstrudirane ploče od modificiranog polistirena mogu se lako preradivati u proizvode oblikovanjem u vakuumu. Izrađevine od polistirena lagano se naknadno obrađuju mehanički, toplinski ili spajanjem, a mogu se proizvesti u svim bojama i nijansama.

Polistiren i modificirani polistiren najviše se upotrebljavaju kao ambalaža za pakiranje prehrambenih, farmaceutskih i kemijskih proizvoda, za izradbu dijelova različitih aparata i uređaja, proizvoda elektrotehničke i elektroničke industrije, zatim za izradbu kućanskih potrepština i igračaka. Za pakiranje najviše služe izrađevine od modificiranog polistirena tankih stijenki kao što su posude i čaše za voće i povrće, sladoled, kiselo mlijeko, svježi sir, čokoladne proizvode, jaja i sl. Od prozirnog polistirena izrađuju se kutije i odmjerne posude za brašno, šećer, slatkiše, lijekove, kreme, ukrasne i dekorativne vaze, vješalice, okviri za slike i ogledala, štipaljke, kopče, četke i dr. Od modificiranog polistirena izrađuju se dijelovi vratiju, pretilci i pregrade hladnjaka, kućišta za radio-aparate i televizore, dijelovi usisavača, pisanih mašina, telefona i drugih uređaja. U elektrotehnici i elektroničkoj industriji polistiren se upotrebljava u proizvodnji kućišta i aparata, izolatora mjernih instrumenata, nosača svitaka, podnožja elektronskih cijevi i kao podloga za izradbu tiskanih krugova. Služi i za izradbu podnožja ili kućišta za gramofone, satove i fotografske aparate. Od polistirena se proizvode i mnoge vrste igračaka, od kocki za slaganje do složenih modela različitih vozila.

Kopolimer stiren-akrilonitril (SAN) plastomeran je materijal s makromolekulama koje se sastoje od niza strukturnih jedinica $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2-$ nastalih povezivanjem molekula stirena $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ i akrilonitrila $\text{CN}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Kopolimer je kemijski otporniji od polistirena, a pokazuje i neka bolja mehanička svojstva (tabl. 4). Posebno je otporan prema utjecaju nafte i njenih derivata, mazivih ulja, detergenata, kiselina, lužina i kloriranih ugljikovodika. U aromatskim otapalima bubri, a topljiv je u ketonima i esterima. Osim o molekularnoj masi, svojstva mu ovise i o udjelu akrilonitrila u kopolimeru (sl. 14). Njegovim povećanjem poboljšava se kemijska otpornost, ali se materijal teže prerađuje i često požuti. U komercijalnim proizvodima maseni udjel akrilonitrila iznosi 10...30%, ali je najčešći azeotropni sastav, u kojemu je maseni omjer stirena prema akrilonitrilu 76:24. Kopolimer s ~30% akrilonitrila je najčvršći.



Sl. 14. Ovisnost nekih mehaničkih svojstava kopolimera stiren-akrilonitrila o udjelu akrilonitrila. 1 vlačna čvrstoća, 2 zarezna udarna žilavost

Akrilonitril je kemijski vrlo reaktivan, pa je reakcija kopolimerizacije sa stirenom brza i veoma egzotermna, što zahtijeva odvođenje topline reakcije u kratkom vremenu. Proizvodi se polimerizacijom smjese monomera u suspenziji ili masi, a zatim u emulziji. Proces u suspenziji sličan je proizvodnji polistirena. Temperatura je procesa 70...90 °C, a zaostali se monomeri uklanjaju destilacijom s vodenom parom. Polimerizacija u masi uobičajeno se provodi u cijevnim, spiralnim reaktorima na temperaturi 130...170 °C, kroz koje cirkulira smjesa monomera uz malu količinu neutralnog otapala kao što je benzen ili toluen. Nakon konverzije od 30...80% zaostali se monomeri i otapalo otpare, a rastaljeni se polimer ekstrudira i granulira.

Ako se proizvodi azeotropni polimer (omjer stirena prema akrilonitrilu 76:24), njegov se sastav napredovanjem polimerizacije (porastom konverzije monomera u polimer) neće mijenjati, pa se reakcija može voditi do visoke konverzije. Međutim, prilikom proizvodnje kopolimera s omjerom sastojaka različitom od azeotropnog sastav ovisi o stupnju konverzije. On se pri visokim konverzijama drastično mijenja, pa nastaje nehomogen materijal, što znatno slabi njegova mehanička svojstva. Zbog toga se reakcija mora zaustaviti već pri nižoj konverziji.

Kopolimer stiren-akrilonitril najviše se prerađuje injekcijskim prešanjem, zatim ekstrudiranjem, puhanjem i običnim prešanjem. Lagano se boji u svim nijansama. Upotrebljava se za izradbu kućišta industrijskih baterija i akumulatora, uredskog i školskog pribora, pokrovnih dijelova gramofona, računala i drugih instrumenata i aparata. Služi i za izradbu kućanskog pribora kao što su zdjele, čaše, posude za hlađenje hrane, sanitarni predmeti, dijelovi pribora za čišćenje i kozmetiku, zatim za izradbu medicinskog pribora i dijelova instrumenata.

Terpolimer akrilonitril-butadien-stiren (ABS) naziv je za skupinu plastomernih materijala koji se sastoje od dviju faza: od kopolimera stirena i akrilonitrila (SAN), te od fino dispergi-

i profile, koji se zatim oblikuju puhanjem, kalandriranjem ili vakuumskim oblikovanjem. Izradvine se također lagano naknadno obrađuju lijepljenjem, toplinskim ili ultrazvučnim zavarivanjem, tokarenjem, graviranjem ili poliranjem, a lagano se boje, tiskaju i dekoriraju. Terpolimer ABS jedan je od polimera koji se može metalizirati elektrolitički ili nanošenjem metalnih para u vakuumu. Mješljiv je s drugim polimerima kao što su poli(vinil-klorid), polikarbonati, poliuretani i poliamidi, pa se postižu određena primjenska svojstva. Također se lagano laminira ili koekstrudira s mnogim plastomerima.

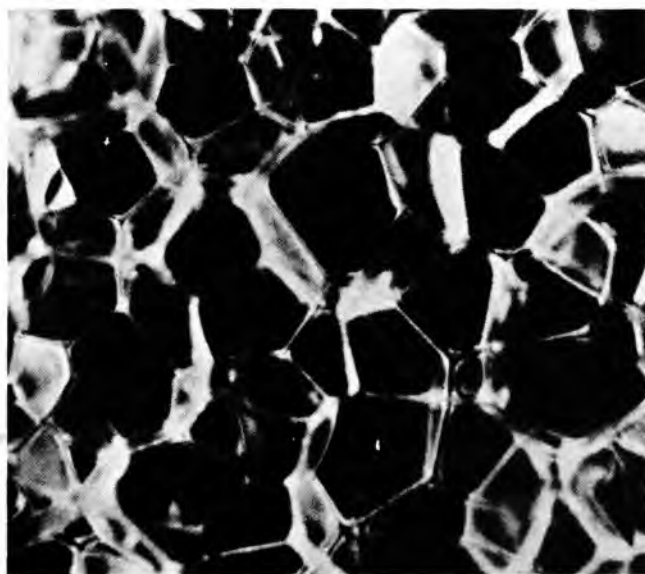
Terpolimer ABS pripada skupini konstrukcijskih polimernih materijala, pa pretežno služi za izradbu dijelova aparata i uređaja. Injekcijskim prešanjem izrađuju se kućišta i armature za televizore i radio-aparate, usisavače prašine, uređaje za kondicioniranje, pisace strojeve, strojeve za kopiranje, diaprojektore, foto-aparate, magnetofone, gramofone, medicinsku i znanstvenu opremu, te dijelovi namještaja i dr. U automobilskoj se industriji od terpolimera ABS izrađuju rešetke za hladnjake, kućišta za svjetleća tijela, dijelovi instrumenata itd. Ekstrudiranjem se proizvode cjevovodi za vodu i druge neagresivne tekućine, unutrašnji dijelovi hladnjaka, mali prenosivi hladnjaci, dijelovi strojeva za pranje rublja i posuda, kovčezi i transportni sanduci, unutrašnje obloge za željezničke vagoni, autobuse i avione, podne i zidne obloge manjih brodova i sportskih čamaca. Izrađuje se također i mnoštvo manjih predmeta i dijelova kao zamjena za metale ili drvo, npr. dijelovi sportske opreme, skije, ručke i držači alata i mjernih instrumenata, ventili, dijelovi pumpe, školski pribor i dječje igračke.

Pjenasti (celularni, ekspanzirani) polistiren porozan je polimerni materijal ćelijaste strukture i male gustoće. Proizvodi se impregniranjem polistirena lako hlapljivim tekućinama, koje se zagrijavanjem šire i tako ekspanziraju polistiren do željene gustoće i oblika. Gustoća pjenastog polistirena može biti $5\text{--}300\text{ kg/m}^3$, a najviše se upotrebljava materijal s gustoćom $15\text{--}40\text{ kg/m}^3$. Pjenasti je polistiren krut i najčvršći je među pjenastim polimernim materijalima. Ističe se mnogim dobrim svojstvima, u prvom redu velikom sposobnošću toplinske i zvučne izolacije, vrlo malom apsorpcijom vode i malom propusnošću vodene pare. Ta svojstva pjenasti polistiren zadržava u širokom temperaturnom rasponu od $-180\text{--}+75\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pjenasti se polistiren može proizvesti ekspanzivanjem taline polistirena koja sadrži neku prikladnu lako hlapljivu tekućinu, npr. diklormetan. Zbog povišenog tlaka u zagrijanom zatvorenom prostoru ekstrudera takva tekućina ne može ispariti, iako se nalazi na temperaturi mnogo višoj od svog vrelišta. Međutim, prilikom ekstrudiranja ona smjesta isparuje i povećava svoj volumen (pjesi se) unutar taline polistirena. Tako i polistiren ekspanzira i ujedno se hladi, a u ohlađenom materijalu, čvrstoj pjeni, ostaju šupljine, ćelije (sl. 17).

Kako je duži transport i skladištenje pjenastog materijala niske gustoće neekonomično, proces njegove proizvodnje donekle je modificiran i odvija se po fazama, koje mogu vremenski biti dosta odijeljene i ne moraju sve biti provedene u istom proizvodnom pogonu. Te su faze: impregniranje, pred-ekspanziranje i konačno ekspanziranje. U prvoj se fazi granule ili zrnje polistirena impregnira nekim ugljikovodikom niska vrelišta kao što su izomeri pentana ili heksana. U nekoliko sati polistiren može pod tlakom apsorbirati i do 8% takva ugljikovodika. Na temperaturi do $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ impregnirani se polistiren lako transportira i čuva u zatvorenim spremnicima i nekoliko mjeseci. Predekspanziranje impregniranog polistirena postiže se kratkotrajnim zagrijavanjem pomoću vodene pare. Tom prilikom apsorbirani ugljikovodik djelomično isparuje, pa zrnati materijal ekspanzira i gustoća mu se smanjuje skoro do vrijednosti koju će imati nakon konačnog ekspanziranja. Pred-ekspanzirani se materijal može skladištiti u trajanju od nekoliko tjedana. Konačno se ekspanziranje provodi u zatvorenim kalupima koji se zagrijavaju pregrijanom vodenom parom. Pred-ekspanzirani materijal ekspanzira tada i dalje, pa se njegova omekšana zrnca sljepljuju stvarajući cjelovit proizvod ćelijaste strukture, koji se prije vađenja iz kalupa mora u njemu ohladiti.

Zahvaljujući svojim izvršnim izolacijskim svojstvima pjenasti polistiren nalazi široko područje primjene. U prvom se redu



Sl. 17. Povećana snimka ćelija u pjenastom polistirenu

primjenjuje kao materijal za izolaciju u hladnjačama, rezervoarima, brodskim prostorijama i skladištima, zatim za izradbu posuda i kutija za dostavu smrznutih ili ohlađenih prehrambenih proizvoda. U građevinarstvu služi za toplinsku i zvučnu izolaciju zidova, za izradbu samonosivih i pregradnih zidova, za izolacije temelja, podova i stropova te dekorativnih ploča i interijera. Također se mnogo upotrebljava za izradbu zaštitne i dekorativne ambalaže, a posebno za pakovanje robe osjetljive na udar kao što su optički instrumenti, foto-aparati, mjerni i medicinski uređaji, elektronička oprema, televizijski prijamnici, gramofoni, zatim staklene i porculanske izradvine. Vrlo se mnogo primjenjuje i za izradbu kutija, čaša i ostale ambalaže za pakovanje toplih i hladnih jela i napitaka, zatim za izradbu sportskih rekvizita, igračaka itd. Pjenasti polistiren pliva na vodi te služi za izradbu plovaka za ribarstvo i pomorski promet, pojaseva za spasavanje, dijelova čamaca i pontona. Zbog dekorativnog izgleda i jednostavne obradbe služi i kao materijal za izradbu reklamnih predmeta i natpisa, panoa, posuda za cvijeće, ukrasnog bilja i sl.

POLI(VINIL-KLORID)

Poli(vinil-klorid) (PVC) naziv je za skupinu plastomera koji sadrže makromolekule s ponavljajućim jedinicama $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$. Svojstva osnovnog polimera mogu se lagano mijenjati procesima modifikacije, tako da je poznato preko stotinu vrsta polimernih materijala na osnovi vinil-klorida. Oni se razlikuju po procesima proizvodnje, vrsti i količini prisutnog plastifikatora ili udjelu komonomera, pa se njihova fizikalna svojstva mijenjaju od mekanog i elastomernog do tvrdog i žilavog materijala. Zahvaljujući dobroj kompatibilnosti s plastifikatorima i drugim dodacima, laganoj prerađljivosti i niskoj cijeni, poli(vinil-klorid) se vrlo mnogo upotrebljava i ima široko područje primjene. Među plastomerima je po potrošnji na drugom mjestu iza poliolefina, a njegov udjel u ukupnoj potrošnji svih poliplasta iznosi više od 18%.

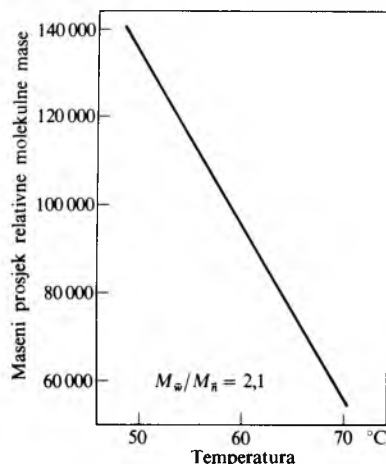
Polimerizacijom vinil-klorida nastaje poli(vinil-klorid) linearnih makromolekula, ali s kratkolančanom ili dugolančanom granatošću. Kratkolančana granatost sastoji se od klormetilen-skih skupina, kojih je obično $5\text{--}6$ na 1000 ugljikovih atoma osnovnog lanca. Dugolančana granatost posljedica je prijenosa lančane reakcije na već stvorene makromolekule.

Zbog niskog stupnja stereoregularnosti i granatosti makromolekula poli(vinil-klorid) je uglavnom amorfan materijal sa stupnjem kristalnosti $5\text{--}10\%$. Makromolekule imaju tzv. glavni konfiguraciju, tj. klorom supstituirani ugljikov atom jednog mera veže se na nesupstituirani ugljikov atom drugog mera. Komercijalni tipovi poli(vinil-klorida) pretežno su ataktične

strukture, ali s velikim udjelom sindiotaktičnih sekvenci u makromolekulnom lancu.

O uvjetima u kojima se provodi polimerizacija vinil-klorida ovisi struktura nastalih makromolekula i stupanj kristalnosti, a time i gustoća, staklište, te mehanička, toplinska i reološka svojstva polimera. Posebno je važna temperatura polimerizacije. Njenim smanjenjem ujedno se smanjuje i granatost, a raste prosječna molekularna masa i stupanj kristalnosti, pa tako raste i gustoća, staklište i talište, što određuje svojstva poli(vinil-klorida), ali i svojstva njegovih talina, otopina i suspenzija (plastifikata).

Brojčani prosjek relativne molekularne mase većine komercijalnih tipova poli(vinil-klorida) iznosi 50 000...120 000. Masa makromolekula ne ovisi o konverziji monomera u polimer ni o koncentraciji inicijatora, već o temperaturi polimerizacije (sl. 18). Polimeri veće molekularne mase pokazuju općenito bolja mehanička svojstva, ali im je talina viskoznija i teže se otapaju.



Sl. 18. Ovisnost molekularne mase poli(vinil-klorida) o temperaturi polimerizacije

U praksi se kao mjerilo veličine molekularnih masa upotrebljava tzv. *K-vrijednost*, koja povezuje viskoznost otopine poli(vinil-klorida) s njenom koncentracijom. *K-vrijednost* izračunava se nakon mjerenja viskoznosti otopine poznate koncentracije, a zatim se iz tablica određuje relativna molekularna masa poli(vinil-klorida).

Svojstva poli(vinil-klorida). Po izgledu je poli(vinil-klorid) bijela do blijedožuta tvar bez mirisa i okusa. Teško je upaljiv, ne upija vodu, a pokazuje dobra električna i druga svojstva (tabl. 5). Proizvod polimerizacije je prah, od kojega se daljom preradbom proizvode dvije osnovne vrste: tvrdi (kruti) i meki (fleksibilni) poli(vinil-klorid).

Tablica 5
FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA POLI(VINIL-KLORIDA)

Svojstvo		Poli(vinil-klorid)	
		tvrd	mekan
Gustoća	g/cm ³	1,38...1,55	1,16...1,35
Vlačna čvrstoća	N/mm ²	40...60	10...25
Produljenje pri raskidu	%	30...70	250...450
Tlačna čvrstoća	N/mm ²	55...90	6...12
Zarezna udarna žilavost (Izod)	J/m	20...1000	—
Modul elastičnosti	N/mm ²	2 450...4 200	—
Tvrdoća (Shore)	D	65...85	A 40...100
Indeks loma		1,52...1,55	—
Specifični toplinski kapacitet	JK ⁻¹ g ⁻¹	0,8...1,1	1,3...2
Toplinska provodnost	WK ⁻¹ cm ⁻¹	(15...20) · 10 ⁻⁴	(13...17) · 10 ⁻⁴
Koeficijent toplinskog rastezanja	K ⁻¹	(5...10) · 10 ⁻⁵	(7...25) · 10 ⁻⁵
Temperatura stalne upotrebe	°C	65...85	50...70

Tvrdi poli(vinil-klorid) nastaje izravnom preradbom polimernog praha bez posebnih dodataka. To je proziran, tvrd, žilav

i teškopreradljiv materijal, ali vrlo stabilan na utjecaj atmosfere, vlage i kemikalija. Meki poli(vinil-klorid) dobiva se preradbom uz dodatak plastifikatora (v. *Modificiranje svojstava* u ovom članku). Tako se prvo dobije gusta pasta koja se zagrijavanjem gelira u homogenu masu. Svojstva mekog poli(vinil-klorida) ovise o udjelu plastifikatora. Slabijih je mehaničkih svojstava, manje otporan prema djelovanju topline, atmosfere i kemikalija, ali je savitljiv, rastezljiv i lagano se preraduje.

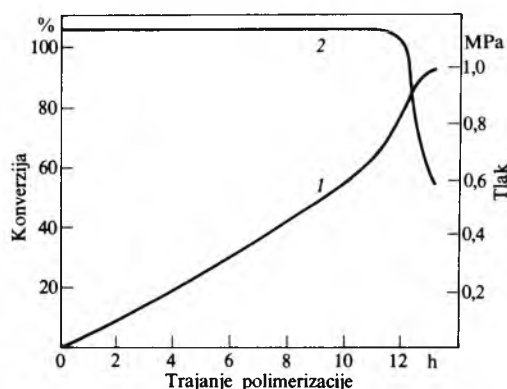
Poli(vinil-klorid) je postojan na djelovanje jako polarnih (voda, kiseline) i nepolarnih supstancija (uglikovodici). Međutim, nije postojan prema tvarima srednje polarnosti kao što su tetrahidrofuran, fenol, aceton, klorirani ugljikovodici, cikloheksanon i dimetilformamid, pa djelovanjem takvih supstancija nabubri ili se u njima otapa. Osjetljivost prema tim kemikalijama ovisi o prosječnoj molekularnoj masi. Manje je postojan poli(vinil-klorid) niže relativne molekularne mase (do 30 000), a postojaniji je onaj s višom relativnom molekularnom masom (100 000 i više).

Proizvodnja poli(vinil-klorida). Polimerizacija vinil-klorida i njegovih smjesa s drugim monomerima odvija se mehanizmom slobodnih radikala. Reakcija je vrlo egzotermna i provodi se u najmanje dvije faze zbog netopljivosti polimera u vinil-kloridnom monomeru. Polimerizira se uobičajeno na relativno nižim temperaturama (45...70 °C). Značajka ovog procesa je i znatno smanjenje volumena zbog velike razlike u gustoći monomera (0,85 g/cm³) i nastalog polimera (1,40 g/cm³).

Najvažniji proces proizvodnje poli(vinil-klorida) jest polimerizacija u suspenziji, a zatim u emulziji i u masi.

Polimerizacija u suspenziji provodi se u vodenom mediju u prisutnosti sredstava za stabilizaciju dispergiranih čestica monomera. Za tu svrhu služe organski koloidi kao derivati celuloze, škrob, poli(vinil-alkohol) ili netopljive anorganske soli kao što su barij-sulfat, magnezij-sulfat i sl. Na stabilnost suspenzije i na veličinu i strukturu čestica polimera utječe vrsta i koncentracija stabilizatora, brzina miješanja, oblik reaktora i miješalice, brzina polimerizacije i omjer monomerne prema vodenoj fazi. Proces se odvija u autoklavnim reaktorima volumena do 200 m³ s emajliranim ili visokopoliranim površinama kako bi se spriječilo sljepljivanje polimera za stijenke reaktora. Kao inicijatori reakcije polimerizacije služe inicijatori niskih temperatura raspadanja topljivi u monomeru kao što su lauroil-peroksid, azobis(izobutironitril), acetilcikloheksilsulfonil-peroksid i izopropilperoksi-dikarbonat.

Tijekom polimerizacije kapljice tekućeg monomera postupno se pretvaraju u želatinoznu masu zbog povećanja udjela netopljivog polimera. Međutim, budući da je monomer topljiv u nastalom polimeru, reakcija se odvija u monomernoj fazi i u otopini monomera u polimeru. Pri kraju procesa, pri konverziji oko 70%, potroši se monomerna faza i reakcija se nastavlja polimerizacijom otopine. Pri tom naglo pada tlak i povećava se brzina reakcije zbog povećane viskoznosti sustava i izraženog gel-efekta (sl. 19). Smanjenje tlaka reakcijske smjese dovodi do naglog otparivanja preostalog monomera i stvaranja poroznih čestica polimera. Ta je poroznost čestica vrlo pogodna

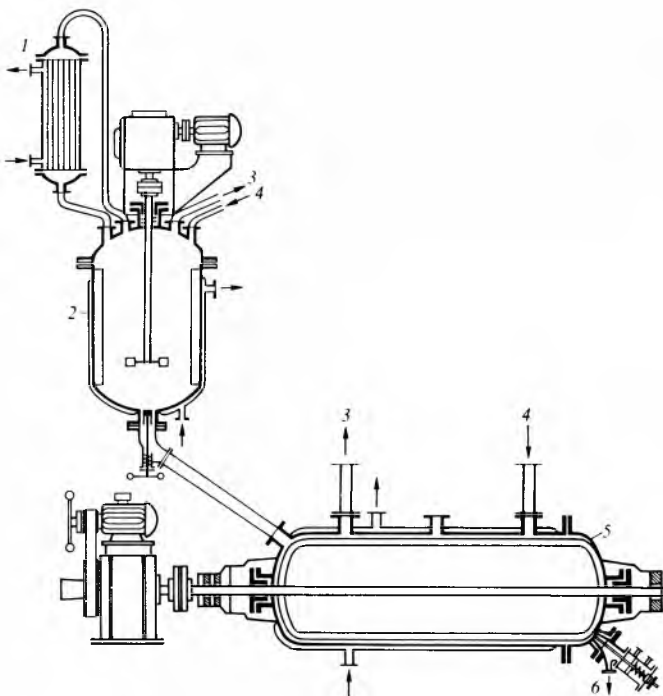


Sl. 19. Promjena konverzije (1) i tlaka (2) s trajanjem polimerizacije poli(vinil-klorida)

za apsorpciju potrebnih aditiva, što je ujedno i osnovna prednost suspenzijskog procesa proizvodnje poli(vinil-klorida). Proces polimerizacije uobičajeno traje 12...14 sati. Zatim se odvaja neporeagirani monomer, koji se nakon čišćenja ponovno vraća u proces, a polimerno se zrnje centrifugira i suši.

Polimerizacija u emulziji najstariji je proces proizvodnje poli(vinil-klorida), a do 1950. bio je i osnovni postupak. Odvija se u vodenoj emulziji monomera uz vodotopljivi inicijator. Najčešće se kao emulgatori upotrebljavaju natrij-lauril-sulfat ili sintetski detergentsi, a kao inicijator amonij-persulfat, kalij-persulfat ili redoks-sustav inicijatora. Polimerizira se u autoklavnim reaktorima na temperaturi 40...50 °C. Polimer se iz dobivenog lateksa izdvaja koagulacijom u prisutnosti elektrolita ili sušenjem uz raspršivanje. Nedostatak je tog postupka što skoro sav emulgator (do 4%) zaostane u polimernom prahu, pa zato najviše služi za priređivanje smjesa polimera s velikim udjelom plastifikatora.

Polimerizacija u masi najnoviji je i sve više primjenjivan proces. Najpoznatiji je diskontinuirani postupak francuske tvrtke Pechiney. Polimerizacija se prvo provodi u zasebnom, manjem autoklavu na temperaturi 50...60 °C do ~10% konverzije, obično uz azobis(izobutironitril) kao inicijator. Zatim se smjesa prebaci u horizontalni autoklavni reaktor, ponovno se doda monomer i polimerizacija nastavi (sl. 20). Pri konverziji 40% preostali se monomer apsorbira u nastalom polimeru i masa poprima oblik suhog praha. Važno je da se osigura stalnost temperature reakcije i spriječi aglomeriranje praha. Temperatura reakcije regulira se isparivanjem monomera, koji zatim kondenzira i ponovno se vraća u proces. Polimerizacija se nastavlja do 90%-tne konverzije, a preostali se monomer ukloni pod vakuumom. Prednost je tog postupka što se dobiva veoma čist polimer i što nema potrebe za naknadnim sušenjem.



Sl. 20. Shema uređaja za polimerizaciju poli(vinil-klorida) u masi. 1 povratno hladilo, 2 manji autoklavni reaktor, 3 odzračivanje, 4 ulaz monomera, 5 horizontalni autoklavni reaktor, 6 izlaz poli(vinil-klorida)

Modificiranje svojstava. Poli(vinil-klorid) je kao materijal općenito manje postojan od drugih plastomernih materijala i podložan je degradaciji pod utjecajem topline, svjetla i mehaničke energije. Zbog toga se svojstva poli(vinil-klorida) moraju modificirati, a pod tim se razumijeva dodavanje sredstava za povećanje toplinske i svjetlosne stabilnosti, maziva i kliznih sredstava za olakšanje preradbe te plastifikatora i drugih modifikatora za poboljšanje mehaničkih svojstava, posebno udarne

žilavosti. Među njima su i drugi polimeri koji se poli(vinil-kloridu) primješavaju u talini ili s njim tvore kopolimere.

Poli(vinil-klorid) omekšava već na temperaturi 75...80 °C, a mijenja svoj oblik zagrijan na 110...130 °C. Djelovanjem topline, odnosno ultraljubičastog zračenja, makromolekule poli(vinil-klorida) razgrađuju se otcjepljivanjem molekula klorovodika uz nastajanje polienskih struktura. Stvorena solna kiselina djeluje autokatalitički na razgradnju, a polienske strukture lagano podliježu oksidaciji, što potamnjuje materijal i oslabljuje mu mehanička i druga svojstva. Kao stabilizatori koji sprečavaju toplinsku i svjetlosnu razgradnju poli(vinil-klorida) najviše se upotrebljavaju bazične olovne soli, a zatim soli masnih kiselina s barijem, kadmijem, cinkom i kositrom. Te soli skoro u potpunosti zaustavljaju razgradnju i zato ih je potrebno dodavati svim vrstama poli(vinil-klorida). Kao stabilizatori mogu služiti i merkaptani, odnosno organofosfiti. Dok soli reagiraju s nastalom solnom kiselinom ili s labilnim atomima klor, merkaptani smanjuju udjel dvostrukih veza u polimernim lancima. Često se upotrebljava i više stabilizatora kombiniranog sastava sa sinergističkim djelovanjem. Količina stabilizatora ovisi o namjeni poli(vinil-klorida) i obično iznosi oko 5%.

Modificiranje poli(vinil-klorida) plastifikatorima (omekšavali) vrlo je važno. Tvrd i krhak poli(vinil-klorid) postaje nakon homogeniziranja s plastifikatorima mekši i fleksibilniji i lakše se prerađuje. S povećanjem udjela plastifikatora smanjuje se vlačna čvrstoća, ali se povećava produljenje pri raskidu, udarna žilavost i poboljšavaju se druga mehanička svojstva na niskim temperaturama. Omekšavanjem pomoću plastifikatora pomiče se staklište poli(vinil-klorida) prema nižim temperaturama. Molekule plastifikatora raspoređuju se, zapravo, između makromolekula polimera i orijentiraju se u skladu s dipolom. Tako se razmaci među makromolekulama povećavaju, one postaju gibljivije, a njihova talina manje viskozna. Kao plastifikatori za poli(vinil-klorid) najviše se primjenjuju esteri ftalne kiseline, npr. bis(2-etilheksil)-ftalat, a zatim i esteri adipinske i sebacinske kiseline i sl. Disperzije praškastog poli(vinil-klorida) u tekućem plastifikatoru (1:1), *plastisoli*, važni su proizvodi. Već prema sastavu viskoznost im se mijenja od tekuće do voskastih pasta. Zagrijani na temperaturu oko 160 °C *plastisoli* se geliraju i prelaze u homogeni, plastificirani poli(vinil-klorid). Služe za oblaganje metala, papira, tekstila i kože, te za dobivanje pjenastog poli(vinil-klorida). Više o vrstama i djelovanju plastifikatora vidi u članku *Plastifikatori*.

Uz mnoga dobra svojstva poli(vinil-klorid) je izrazito krhak materijal. To se loše svojstvo može ukloniti *primješavanjem drugih polimera*. Proces se provodi miješanjem polimernih komponenti u talini. Osim povećanja udarne žilavosti, posebno na niskim temperaturama, time se također poboljšavaju preradbeni svojstva poli(vinil-klorida). Među polimerima koji se primješavaju poli(vinil-kloridu) jesu kopolimer etilena s vinil-acetatom, terpolimer akrilonitril-butadien-stiren (ABS), nitrilni kaučuk, kopolimeri na temelju estera akrilne kiseline i klorirani polietilen. Tako, npr., dodatak od 30% terpolimera ABS povećava udarnu žilavost poli(vinil-klorida) do 20 puta, ali mu se donekle smanjuju vlačna i savojna čvrstoća.

Kloriranjem poli(vinil-klorida) dobiva se bijeli polimerni prah s gustoćom 1,50...1,57 g/cm³ i s udjelom klor 60...68%. Proizvodi se izravnim kloriranjem u kloriranim otapalima na temperaturi 100...115 °C. Dobro se otapa u ketonima, eterima, kloriranim i aromatskim otapalima. Odlikuje se velikom kemijskom otpornošću prema jakim oksidirajućim kiselinama, otopini hipoklorita i kalij-permanganata, fosfornoj kiselini, jakim alkalijama do 50 °C, sumpornoj i solnoj kiselini do 50 °C i drugim agresivnim kemikalijama. Temperatura mekšanja mu je 100...105 °C i zato se može primjenjivati do 85 °C. Najviše služi kao premaz za antikorozivnu zaštitu strojeva, aparata, metalnih konstrukcija, vagona, cjevovoda za transport kemikalija i otpadnih voda i sl.

Kopolimeri vinil-klorida s manjim udjelom drugih vinilnih monomera poboljšavaju dva važna svojstva poli(vinil-klorida): fleksibilnost i topljivost. Najvažniji je među njima kopolimer vinil-klorida s vinil-acetatom. On obično sadrži 2...20% vinil-acetata, a dobiva se procesom u emulziji u jednakim postro-

jenjima kao i za proizvodnju poli(vinil-klorida). Odlika mu je dobra prozirnost, elastičnost, dobra izolacijska električna svojstva i lagana prerađljivost, ali mu je kemijska otpornost nešto slabija od otpornosti homopolimera. Kopolimeri s malim udjelom vinil-acetata (2...6%) i velikom molekulnom masom po svojim su svojstvima slični poli(vinil-kloridu), ali se lakše prerađuju. Služe za izradbu prozirnih ploča, folija i cijevi, za električne izolatore i kao zamjena za kožu. Kopolimeri sa 9...12% vinil-acetata prerađuju se bez dodatka plastifikatora u cijevi, folije i ambalažu za prehrambene proizvode. Kopolimeri sa 12...16% vinil-acetata najviše se upotrebljavaju. Odlično se prerađuju jer posjeduju nadasve dobra svojstva tečljivosti taline i zato odlično ispunjavaju kalupe. Najviše služe za izradbu gramofonskih ploča, gdje se zahtijevaju vrlo točne kopije, zatim za zaštitne i dekorativne prevlake (tapete) i fleksibilne filmove. Kopolimeri s oko 20% vinil-acetata služe za dobivanje ljepila i kao komponenta u smjesama s drugim polimerima.

Preradba i primjena. Poli(vinil-klorid) se lagano prerađuje svim uobičajenim postupcima preradbe plastomera, a najviše se primjenjuje ekstrudiranje i kalandriranje, zatim injekcijsko prešanje, puhanje, prešanje i vakuumsko formiranje. Zaštitne prevlake nanose se iz otopina ili izravno sinteriranjem praha. Temperatura preradbe iznosi 140...190 °C, a polimer se mora prvo sušiti.

Osnovna područja primjene poli(vinil-klorida) jesu u građevinarstvu, zatim u proizvodnji cijevi i ambalaže, u električnoj izolaciji i zaštitnim prevlakama. Neplastificirani, tvrdi poli(vinil-klorid) poboljšane je otpornosti na utjecaj atmosferilija i smanjene je gorivosti, što omogućuje njegovu primjenu kao konstrukcijskog materijala za vanjske građevinske elemente kao okvire za prozore, rolete, oplate, krovove, oluke i žljebove. Za prekrivanje podova u stanovima, uredima, skladištima i drugim prostorijama najprikladniji je kopolimer vinil-klorida s 15% vinil-acetata uz anorganska i druga punila kao što su azbest, kalcij-karbonat, kaolin, piljevina i dr. Primjena poli(vinil-klorida) za ambalažiranje je mnogostrana. Izrađuju se folije, prevlake za limene posude i papir, termoformirani spremnici, posude, kutije, boce dobivene ekstruzijskim puhanjem itd. Mala propusnost za vlagu i plinove omogućuje nadasve široku primjenu filmova od poli(vinil-klorida) za pakiranje živčnih namirnica.

Poli(vinil-klorid) se lagano prevodi u pjenasti materijal, koji se pretežno upotrebljava kao umjetna koža poznata pod nazivom *skaj*. Proizvodi se tako da se praškastom poli(vinil-kloridu) primiješa 1...2% nekog prikladnog kemijskog spoja (pjenila) koji na povišenoj temperaturi (180...220 °C) svojim raspadom stvara veliku količinu inertnog plina (obično dušik ili ugljik-dioksid), kojim se materijal expandira. Takav pjenasti poli(vinil-klorid) služi kao presvlaka za namještaj i vozila, zatim u izradbi odjeće i obuće, putnih i školskih torbi, uredskog i školskog pribora, za uvez knjiga i sl.

POLI(VINILIDEN-KLORID)

Viniliden-klorid, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, homopolimerizacijom ili kopimerizacijom s drugim monomerima tvori mnoštvo upotrebljivih polimernih materijala. Tehničku vrijednost imaju u prvom redu kopolimeri s vinil-kloridom, akrilonitrilom i metil-metakrilatom. Danas se pod poli(viniliden-kloridom), PVDC, razumiju homopolimeri viniliden-klorida, te svi kopolimeri u kojima je njegov udjel velik.

Poli(viniliden-klorid) se kao homopolimer sastoji od linearnih makromolekula opće formule $(\text{CH}_2-\text{CCl}_2)_n$. U čvrstom stanju polimerni su lanci gusto složeni, pa je poli(viniliden-klorid) dosta velikog stupnja kristalnosti (~75%) i relativno velike gustoće (1,80...1,97 g/cm³ pri 25 °C). Zbog toga je poli(viniliden-klorid) vrlo nepropustan za prolaz plinova i para. To je njegovo izrazito svojstvo kojim se ističe među drugim polimernim materijalima. Osim toga, ističe se i malom topljivošću, pa je pri sobnoj temperaturi topljiv samo u vrlo polar-nim organskim otapalima. Poli(viniliden-klorid) omeškava u temperaturnom području 100...150 °C, a počinje se polagano raspadati već pri temperaturama višim od 125 °C uz izdavanje

klorovodika. Tali se pri 198...205 °C, a brzo se raspada pri temperaturi višoj od 210 °C.

Kopolimeri viniliden-klorida pokazuju općenito bolja svojstva od homopolimera. Tališta su im niža (kopolimer viniliden-klorida i vinil-klorida počinje se taliti pri 140 °C), što olakšava preradbu. Kopolimeri su i stabilniji prema razgradnji. Međutim, s rastućim udjelom komonomera opada tendencija kopolimera prema kristalizaciji, pa je, npr., kopolimer viniliden-klorida s masenim udjelom od 14% akrilonitrila potpuno amorfan. O talištu i stupnju kristalnosti ovise mnoga svojstva kopolimera, među ostalima i postojanost prema otapalima i kemijskim reagensima, propusnost plinova i para te većina mehaničkih svojstava. Zbog toga je potrebno, već prema namjeni materijala, odabrati takav omjer komonomera i uvjete polimerizacije kojima se postiže optimalna vrijednost kristalnosti i drugih svojstava kopolimera.

Proizvodnja poli(viniliden-klorida) i kopolimera ograničena je u praksi na radikalnu polimerizaciju u emulziji ili suspenziji, pa je u principu slična proizvodnji poli(vinil-klorida). Polimerizacija se provodi u autoklavnim reaktorima građenim od nerđajućeg čelika ili prevučenim emajlom. Iz reaktora se prije reakcije mora ukloniti kisik, a voda za stvaranje emulzije i suspenzije ne smije sadržati metalnih onečišćenja koja bi smanjila toplinsku postojanost polimera. Zbog relativno velikog udjela klora poli(viniliden-klorid) je na povišenim temperaturama vrlo korozivan, pa je važno da se proizvodno postrojenje nakon reakcije temeljito očisti od ostataka polimera.

Emulzijskom polimerizacijom najviše se proizvode kopolimeri viniliden-klorida s akrilonitrilom ili metil-metakrilatom. Raditi se može šaržno ili uz kontrolirano uvođenje komponenti u reaktor. Šaržni postupak traje 7...8 sati pri temperaturi 30 °C, a konverzija monomera u polimer je oko 95%. U drugom postupku odvojeno se programiranom brzinom u reaktor uvode monomeri, vodena otopina emulgatora i inicijatora te redoks-aktivator. Temperatura u reaktoru održava se konstantnom i ne prelazi 80 °C. Kao inicijatori služe persulfati, vodik-peroksid, organski hidroperoksidi, perborati i perkarbonati u prisutnosti aktivatora kao što su bisulfiti ili natrij-formaldehid-sulfoksilat. Pri kraju reakcije preostali se monomer ukloni obradom s vodenom parom ili zagrijanim inertnim plinovima. Tako se dobiva lateks sa 50...60% čvrste tvari, koji se može izravno upotrijebiti kao materijal za stvaranje površinskog sloja. Može se, međutim, i koagulirati i upotrijebiti kasnije kao čvrsti polimer.

Suspenzijska polimerizacija primjenjuje se najviše u proizvodnji kopolimera viniliden-klorida i vinil-klorida. Reakcija obično traje 30...60 sati pri temperaturi 60 °C. Za razliku od polimerizacije u emulziji, suspenzijskom se polimerizacijom teže postiže ravnomjerna raspodjela komonomera u polimeru. I konverzija monomera u polimer nešto je slabija (85...90%), pa se preostali monomer regenerira i ponovno upotrebljava. Kao inicijatori upotrebljavaju se organski peroksidi, perkarbonati i azo-spojevi, a sredstva za suspendiranje jesu metilceluloza i poli(vinil-alkohol). Po završenoj polimerizaciji suspenzija polimera se centrifugira, polimer se ispire vodom, suši i prosijava.

U preradbi poli(viniliden-klorida) primjenjuju se sve uobičajene metode preradbe plastomera, u prvom redu ekstrudiranje i injekcijsko prešanje u folije, profile, cijevi, vlakna i sl. Tako se prerađuju i kopolimeri sa 60...95% poli(viniliden-klorida). Nakon ekstrudiranja poli(viniliden-klorid) je amorfan, ali može rekristalizirati nakon jednosmjernog ili dvosmjernog razvlačenja na povišenoj temperaturi. Tehnički su važne dvosmjerno razvučene folije za pakiranje, koje se prilikom zagrijavanja skupljaju. Kao plastifikatori upotrebljavaju se alkalni esteri adipinske i sebacinske kiseline, dok su plastifikatori, koji najviše služe u preradbi poli(vinil-klorida), manje djelotvorni.

Upotreba poli(viniliden-klorida) i kopolimera dosta je raznolika, ali se on najviše primjenjuje kao materijal za pakiranje. Zahvaljujući izrazitoj nepropusnosti za prolaz plinova i para, masnoća i ulja, te fleksibilnosti, vrlo je prikladan za pakiranje živčnih namirnica, prije svega svježeg i prerađenog mesa i sira. U tu se svrhu proizvode skupljajuće folije, ali se može i sloj

poli(viniliden-klorida) nanijeti na papir, celofan ili aluminijsku foliju izravno iz disperzija. Od ostalih područja primjene valja spomenuti proizvodnju cijevi, spojnice i ventilskih kućišta otpornih prema abraziji i kemijskim reagensijama (osim prema jakim i vrućim lužinama), zatim proizvodnju vlakana otpornih prema gorenju, oblaganje unutrašnjosti rezervoara, primjenu u obliku veziva za željezo-oksidi na magnetnim vrpčama, u foto-grafskim slojevima itd.

POLIFLUORETILENI

Polifluoretileni su skupina polimernih materijala s ugljikovodičnom strukturom makromolekula u kojima su vodikovi atomi djelomično ili potpuno zamijenjeni atomima fluora. Zahvaljujući velikoj čvrstoći kemijske veze ugljik-fluor, oni posjeduju izvanrednu otpornost na utjecaj topline i kemikalija. Veoma su dobri električni izolatori i nisu zapaljivi. Polifluoretileni su većinom netopljivi u organskim otapalima, a otporni prema agresivnim kemijskim tvarima kao što su vruće kiseline i lužine. Zadržavaju dobra mehanička svojstva u velikom temperaturnom rasponu od -200 do $+200$ °C i nakon dugogodišnjeg izlaganja atmosferijama, a općenito posjeduju i veliku postojanost izmjera. Trenje polifluoretilena s drugim materijalima relativno je maleno, pa su ti polimeri slabe adhezivnosti i posjeduju svojstvo tzv. samopodmazivanja. Većina ih se ubraja u skupinu samogasivih, termostabilnih polimernih materijala.

Polifluoretileni su pretežno kristalasti polimeri s vrlo velikom viskoznošću taline, pa se teško prerađuju uobičajenim metodama preradbe termoplasta. Tada su potrebni veliki tlakovi i visoke temperature preradbe te uređaji od specijalnih čelika otpornih prema koroziji. Zato se oni uobičajeno prerađuju sinteriranjem, slično kao u metalurgiji praha ili keramici. Tlačenjem polimernog praha u kalupe i zagrijavanjem ~ 100 °C iznad tališta dobivaju se željeni izraci. Polupreradevine se također mogu obrađivati metodama obradbe metala. Polifluoretileni s razgranatim lancima i s manjim udjelom fluora lakše se prerađuju.

Zbog svoje visoke cijene, koja je oko deset puta veća od cijene uobičajenih plastomera, polifluoretileni se primjenjuju samo za izradevine od kojih se traže posebna kemijska, termička i električna svojstva. Osnovna im je primjena u izolaciji reaktora i uređaja u kemijskoj industriji, u izradbi ventila, pumpi, cjevovoda, brtvila, izolacija za visokotemperaturne električne vodiče, laminata za unutrašnjost aviona, medicinskih instrumenata i sl.

Među najvažnije polifluoretilene ubrajaju se politetrafluoretilen, poliklorotrifluoretilen, poli(vinil-fluorid), poli(viniliden-fluorid) te njihovi različiti kopolimeri.

Politetrafluoretilen (PTFE) najvažniji je i najpoznatiji među polifluoretilenima, te čini i do 90% njihove ukupne proizvodnje.

sastoji od linearnih makromolekula, $(-CF_2-CF_2-)_n$, vrlo velike relativne molekularne mase (do 10^6). Politetrafluoretilen pokazuje mnoga izvanredna svojstva (tabl. 6). To je vjerojatno najpostojaniji organski spoj. Skoro je potpuno kristalan (93...98%), s visokim talištem ($320\cdots 340$ °C) i visokom temperaturom raspada (> 400 °C), a svojstva mu se bitno ne mijenjaju u rasponu temperatura od -200 do $+250$ °C. Ističe se velikom toplinskom i kemijskom stabilnošću i nije zapaljiv. Vrlo je postojan prema dugogodišnjem djelovanju atmosferijama, ne adsorbira vlagu, a podložan je degradaciji samo utjecajem zračenja visokih energija. Kemijski reagira samo u rastaljenim alkalij-skim metalima i bubri samo u nekim fluoriranim otapalima, što otežava spajanje s drugim materijalima. U tu svrhu primjenjuje se posebna metoda obradbe njegove površine otopenom natrija u tekućem amonijaku, pa se nakon toga može spajati i s epoksidnim smolama. Ima i vrlo dobra električna i mehanička svojstva. Velike je udarne žilavosti, ali male vlačne čvrstoće, što se poboljšava dodatkom nekih punila.

Politetrafluoretilen proizvodi se polimerizacijom monomera tetrafluoretilena, $F_2C=CF_2$ (v. Fluor, TE 5, str. 503). Tetrafluoretilen je na sobnoj temperaturi vrlo reaktivan plin. Njegova se polimerizacija provodi prema radikalskom mehanizmu, a primjenjuju se dva proizvodna postupka: polimerizacija u suspenziji i u emulziji (v. Polimerizacija). Industrijska postrojenja za polimerizaciju tetrafluoretilena sastoje se od vodoravnih ili okomitih autoklavskih reaktora obloženih srebrom. Polimerizira se u vodenom mediju u kiseloj ili alkalnoj sredini uz dodatak inicijatora, emulgatora, pufera, aktivatora i ubrzavala. Pri tom se primjenjuje tlak $1\cdots 3$ MPa, a temperatura je $10\cdots 80$ °C. Kao inicijatori polimerizacije služe tvari koje raspadom lako stvaraju radikale, npr. peroksidi, persulfati, perfosfati i azo-spojevi. Proizvod polimerizacije, politetrafluoretilen, dobiva se u velikom iskorištenju (85%).

Suspenzijskom polimerizacijom dobiva se politetrafluoretilen u obliku čvrstih aglomerata veličine $2\cdots 4$ mm, koji se iz suspenzije odjeljuju centrifugiranjem, peru, suše i usitnjuju u prah. Emulzijskom polimerizacijom može se također proizvesti polimer u praškastom obliku. Zbog vrlo velike viskoznosti svoje taline ne može se politetrafluoretilen prerađivati metodama uobičajenim za druge plastomere. Stoga se polimer u prahu prvo preša u kalupima pod tlakom od nekoliko stotina bara, a zatim se na temperaturi $350\cdots 380$ °C sinterira nekoliko sati i postupno hladi (20 °C/h) do sobne temperature. Tako se proizvode različiti profili, cijevi, obloge i sl. Neka mehanička svojstva, posebno otpornost prema puzanju i vlačna čvrstoća, poboljšavaju se dodatkom staklenih i azbestnih vlakana, dok dodatak silicij-dioksida povećava postojanost izmjera i povoljno utječe na električna svojstva polimera.

Tablica 6
FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA POLIFLUORETILENA

Svojstvo		PTFE	PCTFE	PVF	PVDF
Gustoća	g/cm ³	2,14...2,20	2,10...2,18	1,38...1,57	1,75
Vlačna čvrstoća	N/mm ²	20...40	30...40	35...40	50...60
Produljenje pri raskidu	%	300	30...80	100...250	30...60
Tlačna čvrstoća	N/mm ²	12	32...51	—	60
Zarezna udarna žilavost (Izod)	J/m	160	140	—	—
Modul elastičnosti	N/mm ²	750	1000...2000	—	2000...3000
Tvrdoća (Shore)		D 55...60	D 90	—	80
Indeks loma		1,35	1,425	—	—
Specifični toplinski kapacitet	J K ⁻¹ g ⁻¹	0,9	0,8	—	—
Toplinska provodnost	W K ⁻¹ cm ⁻¹	$24 \cdot 10^{-4}$	$20 \cdot 10^{-4}$	—	—
Koeficijent toplinskog rastezanja	K ⁻¹	$16 \cdot 10^{-5}$	$(4\cdots 7) \cdot 10^{-5}$	—	$12 \cdot 10^{-5}$
Temperatura stalne upotrebe	°C	$-200\cdots +250$	$-200\cdots +180$	$-70\cdots +110$	$-30\cdots +140$
Temperatura mekšanja ili taljenja	°C	320...340	210	185...190	170

PTFE politetrafluoretilen
PCTFE poliklorotrifluoretilen

PVF poli(vinil-fluorid)
PVDF poli(viniliden-fluorid)

Politetrafluoretilen proizvode mnoge tvornice u svijetu pod različitim trgovačkim imenima, od kojih je najpoznatije *Teflon* (Du Pont, SAD). To je potpuno fluorirani ugljikovodik koji se

Osim proizvodnje politetrafluoretilena u praškastom obliku može se polimer nakon završene emulzijske polimerizacije zadržati u obliku vrlo sitnih čestica. Takve su emulzije vrlo

važne jer se mogu izravno upotrijebiti za prekrivanje ili impregnaciju metalnih površina ili proizvoda od staklenih, azbestnih ili grafitnih vlakana.

Zahvaljujući svojim izvanrednim svojstvima politetrafluoretilen nalazi mnogostruku primjenu. Oko polovice proizvedenih količina upotrebljava se u kemijskoj procesnoj industriji za izradbu dijelova otpornih prema kemikalijama (cjevovodi, armature, brtve, pumpe, obloge reaktora, rezervoara itd.). Mnogo se upotrebljava u avionima, a u posljednje vrijeme i u svemirskim letjelicama, za vodove i spremnike za gorivo, ležaje, izolaciju kabela, izradbu zaštitnih odijela itd. Osim toga politetrafluoretilen služi u različite važne svrhe u strojarstvu (ležaji koje ne treba podmazivati, brtve, klizne podloge), u elektro-tehnici kao materijal za izolaciju, zatim u građevinarstvu i medicini, a kako je fiziološki potpuno neškodljiv i toplinski vrlo stabilan, primjenjuje se u izradbi aparata i posuda za kućanstvo (oblaganje tava, roštilja i sl.).

Kopolimeri tetrafluoretilena. Poznato je više kopolimera tetrafluoretilena. U usporedbi s politetrafluoretilenom svojstva kopolimera tetrafluoretilena nešto su slabija, iako još uvijek vrlo dobra i cijenjena. Međutim, sve su to redom pravi plastomeri i njihova je dobra strana što se mogu mnogo lakše preradivati uobičajenim metodama preradbe kao što je ekstrudiranje i injekcijsko prešanje. Od tih kopolimera najpoznatiji su ovi: kopolimer s heksafluorpropilenom, $[-CF_2-CF_2-CF(CF_3)-CF_2-]_n$, proizvodi se jednakim postupcima i uređajima kao i politetrafluoretilen, a upotrebljava se u kemijskoj procesnoj tehnici te tekstilnoj, elektroničkoj i elektroindustriji; kopolimer s etilenom linearne alternirajuće strukture, $[-CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-]_n$, upotrebljiv je na temperaturi -190 do $+150$ °C, a pokazuje izvanredna kemijska i mehanička svojstva. Za njim ne zaostaje ni kopolimer s perfluoralkilvinil-eterima.

Poliklorotrifluoretilen (PCTFE), polimer linearnih makromolekula sastava $[-CF_2CFCl-]_n$, dobiva se emulzijskom polimerizacijom klorotrifluoretilena. Dobre je kemijske otpornosti, a posebno se odlikuje malom propusnošću para i plinova. Njegova je propusnost za vodenu paru najmanja među polimernim materijalima. Otporan je na djelovanje tekućeg kisika, što nalazi primjenu u avionskoj i medicinskoj opremi. Za razliku od drugih polifluoretilena, njegovi filmovi debljine do 3 mm su prozirni. Posjeduje veliku udamu žilavost i tlačnu čvrstoću te izvrsna električna svojstva (tabl. 6). Može se preradivati injekcijskim prešanjem, puhanjem i ekstrudiranjem, ali su temperature preradbe vrlo blizu temperaturi razgradnje polimera, što vrlo otežava preradbu. Iako je u posljednje vrijeme sve manje važan, upotrebljava se u električnoj, elektroničkoj i zrakoplovnoj industriji, i to za izradbu brtvila, ventila, cijevi, dijelova uređaja, zatim u brodogradnji, kemijskoj i tekstilnoj industriji.

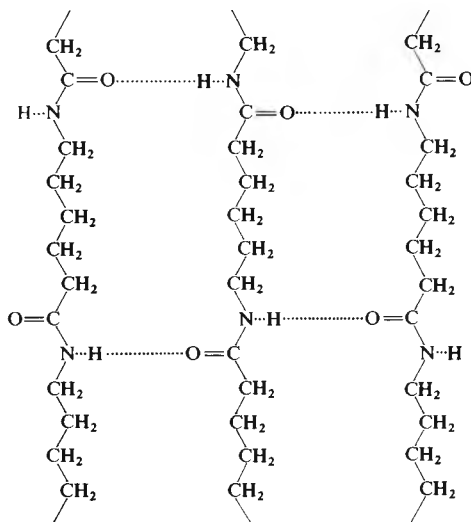
Poli(vinil-fluorid) (PVF), kristalast polimer sastava $[-CH_2-CHF-]_n$, vrlo je dobrih svojstava (tabl. 6) i upotrebljiv je u temperaturnom rasponu -70 do $+110$ °C. Dobiva se pretežno polimerizacijom vinil-fluorida u otopini acetona, uz tlak 30 MPa i temperaturu 85 °C u prisutnosti peroksidnog inicijatora. Teško se preraduje injekcijskim prešanjem, ali se ekstrudiranjem proizvode filmovi i ploče. Može se i toplinski zavarivati. Otporan je na abraziju i kemijske supstancije, a lagano se laminira s drvenim pločama, poliesterima, poli(vinil-kloridom) i metalnim folijama. Ti proizvodi služe kao dijelovi unutrašnjosti aviona, za pokrivanje zidova u građevinarstvu, a posebno za pokrove staklenika. Poli(vinil-fluorid) osobito je prikladan za izradbu folija, pa je po tome i najviše poznat i tražen. Folije se proizvode u debljini od stotinke do jednog milimetra, prozirne su ili pigmentirane, a nalaze široku primjenu kao sredstva za prekrivanje i zaštitu. Zbog svoje izvanredne postojanosti na djelovanje svjetla i atmosferilija poli(vinil-fluorid) se upotrebljava i u pripravi sirovina za lakove za vanjsku upotrebu.

Poli(viniliden-fluorid) (PVDF) dobiva se polimerizacijom viniliden-fluorida, $CH_2=CF_2$, slobodnim radikalima u suspenziji ili emulziji pod tlakom i uz temperaturu do 100 °C. Polimer proizveden u suspenziji više je kristalan i boljih svojstava, dok

se polimer dobiven u emulziji lakše preraduje, pretežno ekstruzijom i injekcijskim prešanjem. To je linearno građen polimer sastava $[-CH_2-CF_2-]_n$. Ističe se vrlo dobrim mehaničkim i kemijskim svojstvima (tabl. 6), pa se upotrebljava kao vrlo cijenjen materijal u strojarstvu i kemijskoj tehnici, kao materijal za ambalažu, posebno u farmaciji, zatim u elektrotehnici za izolaciju itd.

POLIAMIDI

Poliamidi (PA) su polimeri s karakterističnim amidnim vezama $-CONH-$ u makromolekulama opće formule $[-R-CONH-R-CONH-R-CONH-]_n$ ili $[-R'-CONH-R''-NHCO-R'-CONH-R''-]_n$, gdje su R, R' i R'' različiti ugljikovodični (alifatski ili aromatski) segmenti makromolekule. Amidne skupine $-CONH-$ povezuju ujedno i makromolekule jakim vodikovim vezama (sl. 21), pa su poliamidi



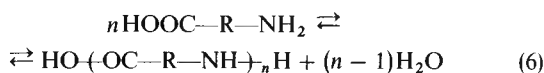
Sl. 21. Povezivanje poliamidnih makromolekula vodikovim vezama (poliamid 6)

kristalasti, uglavnom plastomerni polimeri visokog tališta i dobre postojanosti prema utjecaju različitih otapala. Osnovna svojstva poliamida ovise o veličini ugljikovodičnog segmenta, odnosno o gustoći amidnih skupina. I supstitucijom vodikova atoma amidnih skupina mijenjaju se svojstva poliamida.

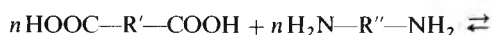
Poliamidi su vrlo rasprostranjeni u prirodi. Vuna, prirodna svila i kazein samo su neke od poznatih prirodnih tvari koje po svojoj kemijskoj građi pripadaju poliamidima.

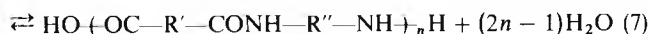
Sintetski poliamidi bili su prvi sintetski polimeri koji su se s uspjehom primijenili kao tekstilna vlakna. Prvi takav poliamid, proizvod tvrtke Du Pont, pojavio se na tržištu pod imenom Nylon, pa je naziv najlon postao genetsko ime za sve vrste poliamida. To je ujedno postao i vrlo popularan i raširen pojam, često i pogrešno primjenjivan, povezan s počecima šire upotrebe polimernih materijala, u prvom redu plastike, u svakodnevnom životu. Osim primjene u tekstilnoj industriji, poliamidi se upotrebljavaju kao vrlo cijenjeni konstrukcijski polimerni materijali odličnih svojstava.

Prema vrsti polaznih monomernih sirovina razlikuju se dvije grupe poliamida. U prvu se grupu ubrajaju poliamidi dobiveni polikondenzacijom viših aminokiselina



ili polimerizacijom njihovih funkcionalnih derivata, u prvom redu cikličkih amida (laktama). Taj se tip poliamida prikazuje znakom AB, pokazujući naizmjenični redoslijed kondenziranih amino-skupina (A) i karboksilnih skupina (B) u makromolekuli. Drugu grupu čine poliamidi nastali polikondenzacijom di-karboksilnih kiselina s diaminima





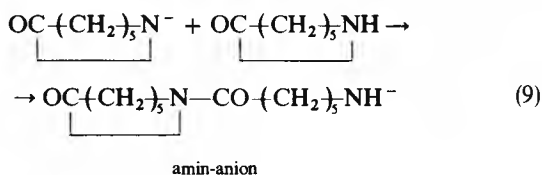
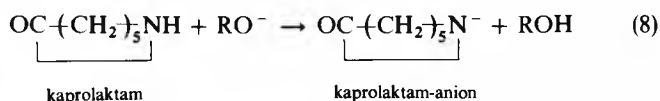
Oznaka je za poliamide te vrste AA-BB, jer tom reakcijom dvije različite monomerne jedinice čine jednu ponavljajuću jedinicu makromolekule.

Poliamidi u svojstvu komercijalnih proizvoda označuju se brojkama koje pokazuju broj ugljikovih atoma monomernih jedinica. Za poliamid tipa AA-BB prvo se označuje broj ugljikovih atoma u diaminu, a zatim u dikarboksilnoj kiselini. Tako je, npr., poliamid 6 (sl. 21) proizvod nastao polimerizacijom cikličkog amida ϵ -kaprolaktama, a poliamid 6,6 je proizvod reakcije heksametilendiamina, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, i adipinske kiseline, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$. Ta su dva poliamida ujedno i najpoznatija i najviše se upotrebljavaju.

Polimerizacija laktama. Poliamidi tipa AB najčešće se dobivaju polimerizacijom laktama, cikličkih amida aminokiselina, jer su laktami kao spojevi općenito pristupačniji od pripadnih aminokiselina. Najlakše se polimeriziraju nerazgranati laktami sa 6 ili više ugljikovih atoma u prstenu. Polimerizacijom ϵ -kaprolaktama, kako je to već spomenuto, nastaje poliamid 6, jedan od najvažnijih poliamida.

Za polimerizaciju laktama u poliamide mogu se u tehničkom mjerilu primijeniti dva postupka s različitim mehanizmom reakcije. Anionska polimerizacija traži strogo bezvodnu sredinu, a radi se uz specijalne katalizatore, dok se hidrolitička polimerizacija provodi u prisutnosti vode ili tvari koje je otpuštaju.

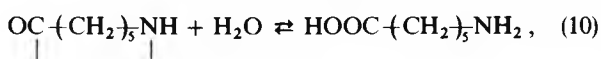
Anionska polimerizacija odlikuje se velikom brzinom reakcije. Radi se u bezvodnoj sredini, a kao katalizatori služe jake baze sposobne da stvore laktam-anione. Takve su baze, npr., alkalijski karbonati, hidridi i alkoholi, te neki organometalni spojevi. Kao primjer za ilustraciju mehanizma anionske polimerizacije može poslužiti ϵ -kaprolaktam. Početni polagani korak reakcije jest nastajanje laktam-aniona i njegov nukleofilni napad na drugu molekulu laktama



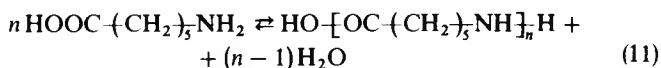
Nastali amin-anion prima zatim proton i reagira s novim laktam-anionom, pa lanac dalje vrlo brzo raste.

Tehnička anionska polimerizacija započinje tako da se na temperaturi 120 °C rastaljeni bezvodni laktam pomiješa s aktivatorom i katalizatorom. Reakcija je vrlo brza i traje samo nekoliko minuta, a temperatura smjese, zbog razvijene topline reakcije, naglo se povisi i do 200 °C. Nastali poliamid sadrži relativno malo nereagiralog monomera (2%), pa se ne treba posebno čistiti. Zbog velike brzine reakcije i zadovoljavajuće čistoće produkta anionska polimerizacija laktama s bazičnim katalizatorima vrlo je prikladna za izravnu proizvodnju velikih industrijskih predmeta i odljevaka od plastike u jednom komadu, mase i do 1000 kg, npr., posuda i spremnika velikog volumena.

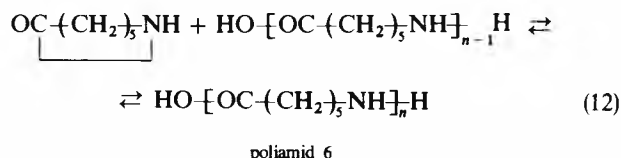
Najvažniji postupak polimerizacije laktama jest *hidrolitički postupak*. Mehanizam polimerizacije uključuje tri osnovne reakcije. To su hidroliza laktama, npr. ϵ -kaprolaktama



polikondenzacija nastale ω -aminokiseline



te reakcija poliadacije molekula laktama na rastući polimerni lanac



Reakcija poliadacije (12) za red je veličine brža od polikondenzacije (11), a nastali poliamid odlikuje se uskom razdiobom molekularnih masa.

Poliamid 6. U industrijskom mjerilu polimerizacija laktama hidrolitičkim postupkom najviše se primjenjuje za proizvodnju poliamida 6, što je trgovački naziv za polikaprolaktam dobiven polimerizacijom ϵ -kaprolaktama prema već opisanim reakcijama (10), (11) i (12). Polimerizacija se provodi s rastaljenim monomerom na temperaturi 240–300 °C pod tlakom, u vremenu 3–20 sati i uz dodatak vode (maseni udjel 0,3–10%). Proces može biti diskontinuiran ili kontinuiran. U tipičnom diskontinuiranom (šaržnom) procesu dozira se monomer uz 0,3–5% vode i malu količinu octene kiseline u autoklav, te u atmosferi dušika zagrijava 12 sati na temperaturi 250 °C. Diskontinuirana polimerizacija laktama primjenjuje se danas samo rijetko, za pokusnu pripremu novih tipova ili prilikom specijalne pripreve manjih količina poliamida.

Kontinuirani postupci polimerizacije ϵ -kaprolaktama ima više. Općenito se rastaljenom monomeru dodaje voda i reakcijska se smjesa kontinuirano uvodi u vrh reaktora zagrijanog na temperaturu 240–270 °C. Pri tom dio vode ispari, a polimerizirani reakcijski produkt, poliamid 6, ispušta se na dnu reaktora. Dugo trajanje reakcije (i do 20 sati) može se skratiti ako se radi pod povišenim tlakom, što sprečava prekomjerno isparivanje vode potrebne za normalno odvijanje reakcije i dobro iskorištenje.

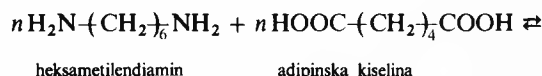
Osim polimera velikih molekularnih masa, nastali produkt sadrži i oko 10% niskomolekulnih oligomera i monomera, koje treba ukloniti ekstrakcijom toplom vodom i isparivanjem u vakuumu. Čisti polimer se suši, dorađuje, granulira i skladišti.

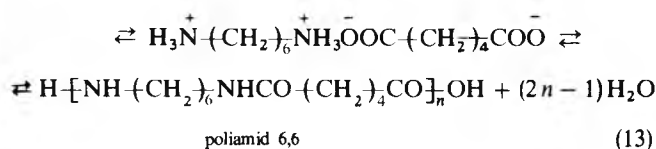
Poliamid 12. Hidrolitičkom polimerizacijom dodecil-laktama, cikličkog amida sa 12 ugljikovih atoma u prstenu, dobiva se poliamid 12. Radi se slično kao prilikom proizvodnje poliamida 6, ali je zbog veće stabilnosti monomernog prstena potrebno primijeniti veći tlak i temperaturu (270–330 °C). Nastali produkt sadrži vrlo malo nereagiralog monomera, stabilan je na visokim temperaturama preradbe, a ističe se relativno niskim talištem (180 °C) i malom adsorpcijom vlage (0,85%).

Poliamid 11. Iako se ne dobiva polimerizacijom laktama, poliamid 11 također pripada poliamidima tipa AB. Proizvodi se polikondenzacijom 11-aminoundekanske kiseline (dobivene od jeftinog ricinusova ulja) na temperaturi višoj od 220 °C. Za vrijeme reakcije nastaje i ~0,4–0,6% cikličkog laktama, ali se on obično ne uklanja iz polimera jer ne utječe mnogo na njegova svojstva. Proces se provodi i kontinuirano pri atmosferskom tlaku, no potkraj reakcije tlak se snizi da se potpuno ukloni voda i dobije polimer velike molekularne mase.

Polikondenzacija dikiselina s diaminima. Reakcijom dikarboksilnih kiselina i diamina uz izdvajanje vode nastaju poliamidi tipa AA-BB. Reakcija traje nekoliko sati na povišenoj temperaturi (200–300 °C), a reaktanti se uzimaju u ekvimolarnom omjeru. Na običnoj temperaturi oni su većinom u čvrstom stanju, pa se reakcija provodi u vodenoj otopini. Napredovanjem reakcije voda se postupno uklanja, pa se dobiva čvrsti polimer.

Poliamid 6,6. Od poliamida dobivenih polikondenzacijom dikarboksilnih kiselina s diaminima najpoznatiji je poliamid 6,6. To je proizvod polikondenzacije heksametilendiamina i adipinske kiseline





Ekvimolarni omjer reaktanata najlakše se postiže tako da se pripravi 40...60%-tna vodena otopina njihove soli. Ako se radi s nečistim kemikalijama, sol se pripravlja u metanolu, u kojemu je vrlo slabo topljiva, pa se zatim izdvaja precipitacijom.

U industrijskom se mjerilu poliamid 6,6 najčešće proizvodi kontinuiranim postupkom. Zagrijana vodena otopina soli provodi se kroz cijevni reaktor pod tlakom 2...2,5 MPa i temperaturom 200...235 °C. U trajanju 15...30 minuta, pod uvjetima jednofaznog sustava, nastaje polimer niskih molekularnih masa. U drugom dijelu reaktora temperatura se povećava na 270...290 °C. Nastaje dvofazni sustav vodena para—polimer, a brzina se polimerizacije povećava. Završetak reakcije zahtijeva potpuno uklanjanje vode. Zato se masa provodi kroz odjeljivač vodene pare, a zatim kroz pužni transporter, u kojemu se pod normalnim tlakom proces polimerizacije nastavlja do željene molekularne mase. Rastaljeni se polimer ekstrudira u granule i skladišti.

Na sličan se način proizvode *poliamid 6,10* i *poliamid 6,12*, i to polikondenzacijom heksametilendiamina s dekanskom 1,10-dikiselinom (sebacinskom), odnosno s dodekanskom 1,12-dikiselinom.

Polikondenzacijom nekih biljnih ulja s alifatskim diaminima ili triaminima dobivaju se poliamidi poznati pod trgovačkim nazivom *versamidi*. Topljivi su u organskim otapalima i kompatibilni su s drugim polimerima, pa pretežno služe kao dodatak epoksidnim i fenolformaldehidnim smolama.

Svojstva poliamida. Tehnički važni poliamidi uglavnom su alifatski s nerazgranatim lancima. Brojčani prosjek njihovih relativnih molekularnih masa iznosi 15 000...25 000. U čvrstom je stanju većina poliamida djelomično kristalne strukture (stupanj kristalnosti 30...50%).

Fizikalna svojstva većine alifatskih poliamida međusobno su slična (tabl. 7). Njihove taline nisu veoma viskozne zbog velike fleksibilnosti makromolekula na povišenim temperaturama i zbog relativno niskih molekularnih masa. Poliamidi se ističu i vrlo dobrim mehaničkim svojstvima (tabl. 7). Posjeduju nadasve dobru vlačnu čvrstoću, udarnu žilavost i nizak koeficijent trenja, otporni su prema abraziji i umoru materijala u radnim uvjetima do 120 °C. Mehanička svojstva poliamida vrlo mnogo ovise o udjelu vlage, što opet ovisi o koncentraciji amidnih skupina, tj. o omjeru skupina CONH/CH₂ u makromolekuli. Što je taj omjer veći, to više vlage može poliamid primiti (obično 1...4%), pa stoga općenito postaje mekši, smanjuje mu se udarna žilavost i postojanost oblika. Neka mehanička svojstva dolaze potpuno do izražaja tek kada poliamid sadrži i malo vlage.

Tablica 7
FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA VAŽNIJIH POLIAMIDA

Svojstvo*		Poliamid					
		6	12	11	6,6	6,10	6,12
Gustoća	g/cm ³	1,14	1,03	1,04	1,14	1,07	1,07
Vlačna čvrstoća	N/mm ²	55	45	45	60	45	45
Produljenje pri raskidu	%	300	270	330	300	220	340
Zarezna udarna žilavost (Izod)	J/m	160	—	—	105	—	—
Modul elastičnosti	N/mm ²	1000	1000	1000	1400	1200	1200
Tvrdoća (Rockwell)		100	103	105	112	105	102
Temperatura mekšanja ili taljenja	°C	220	180	190	260	220	210

*Prosječne vrijednosti određene uz relativnu vlažnost 50%.

Poliamidi se prerađuju svim metodama preradbe plastomera, a najviše injekcijskim prešanjem, puhanjem i rotacijskim lijevanjem. Ekstrudiranjem se proizvode filmovi, ploče, različiti profili i cijevi. Poluproizvodi se mogu i strojno obrađivati.

Od svih je poliamida koji se upotrebljavaju kao tehnički materijali poliamid 6,6 najtvrdi, najkrući i stoga ima najvišu

temperaturu postojanosti oblika. Može se bez vidljivih promjena duže vrijeme upotrebljavati na temperaturama do 135 °C. Međutim, pri izlaganju temperaturi od 175 °C u vremenu kraćem i od jednog sata gubi 10% svoje čvrstoće. Poliamid 6,6 otporan je prema slabim kiselinama i alkalijama, ali se u jakim kiselinama raspada. Topljiv je u nekim fenolima i u 90%-tnoj mravljivoj kiselini.

Poliamid 6 zadržava 95% svoje rastezljivosti i nakon zagrijavanja na temperaturi 166 °C u trajanju od 24 sata. Kemijska su mu svojstva i otpornost slična onima poliamida 6,6, a posebno se ističe vrlo dobrom postojanošću prema alkalijama.

Staklenim vlaknima ojačani poliamidi posjeduju povećanu žilavost i postojanost oblika, a temperatura njihove primjene povećava se do 250 °C.

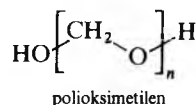
Upotreba poliamida. Poliamidi se najviše upotrebljavaju kao tekstilna vlakna pod nazivom najlon. To područje njihove primjene detaljnije je opisano na drugom mjestu (v. *Vlakna*).

Zahvaljujući svojim dobrim fizikalnim i kemijskim svojstvima poliamidi služe i kao konstrukcijski polimerni materijali za izradbu dijelova industrijskih uređaja, u automobilske industriji, elektroindustriji i elektronici. Tako, npr., poliamidi 6 i 6,6 služe za izradbu čvrstih, na habanje otpornih dijelova, zupčanika, ležišta, kliznih elemenata, prijenosnika, spojnika, brtvenica, ventila, zasuna i cjevovoda u benzinskim motorima, zatim u proizvodnji dijelova za električne centrale, električne sklopke, uredske pisace i računske strojeve, dijelova strojeva tekstilne industrije, dijelova kućanskih aparata i dr.

Poliamidi 11, 12 i 6,12 najviše se upotrebljavaju kao dijelovi uređaja koji su izloženi posebnim opterećenjima kao što su transportni valjci, okretnice, klizači, remenice, vodilice, sita, ležaji, zupčanici, brtve i drugi dijelovi uređaja koji rade u korozivnim sredinama.

POLIOKSIMETILEN

Polioksimetilen (POM), poliformaldehid, polimer je linearnih makromolekula koje se sastoje od oksimetilenskih jedinica



Polioksimetilen ubraja se kao polimer u skupinu poliestera, ali se kemijski može karakterizirati i kao poliacetal. Polimerizacijom formaldehida, H₂C=O, nastaje polioksimetilen kao homopolimer, ali se on proizvodi i kao kopolimer, i to kopolimerizacijom trioksana s manjim količinama nekih cikličkih etera ili acetala.

Polioksimetilen ističe se među polimernim materijalima svojim vrlo dobrim svojstvima (tabl. 8). To je plastomeran polimer relativne molekularne mase oko 30 000 i priličnog stupnja kristalnosti. Njegove su odlike velika čvrstoća, tvrdoća i otpornost prema abraziji, u čemu je sličan metalima, pa zato najviše i služi kao njihova zamjena. Otporan je na temperaturne promjene. Njegov se oblik, dimenzije i mehanička svojstva ne mijenjaju pri čestim promjenama temperature u intervalu -40 do +85 °C, a može izdržati i povremeno zagrijavanje do

Tablica 8
FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA POLIOKSIMETILENA

Svojstvo		Polioksimetilen	
		Homopolimer	Kopolimer
Gustoća	g/cm ³	1,425	1,41
Vlačna čvrstoća	N/mm ²	71	62
Produljenje pri raskidu	%	25...75	40...75
Tlačna čvrstoća	N/mm ²	120	110
Modul elastičnosti	N/mm ²	2 600...3 400	—
Indeks loma		1,48	1,48
Specifični toplinski kapacitet	JK ⁻¹ g ⁻¹	1,47	—
Koeficijent toplinskog rastezanja	K ⁻¹	(10...14) · 10 ⁻⁵	—
Temperatura stalne upotrebe	°C	do 85	—
Temperatura mekšanja ili taljenja	°C	175	163

Za stvaranje potrebnog kompleksnog spoja prikladni su terciarni amini, a od bakrenih spojeva to su soli bakra(I). Izravnom polimerizacijom nastaje polimer djelomično kristalne strukture (stupanj kristalnosti oko 50%).

Tablica 9
FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA
POLI(FENILEN-OKSIDA)

Gustoća	g/cm ³	1,06
Vlačna čvrstoća	N/mm ²	65
Produljenje pri raskidu	%	70
Tlačna čvrstoća	N/mm ²	110
Zarezna udarna žilavost (Izod)	J/m	260
Modul elastičnosti	N/mm ²	2 400
Tvrdoća (Rockwell)		R 119
Toplinska provodnost	WK ⁻¹ cm ⁻¹	22 · 10 ⁻⁴
Koeficijent toplinskog rastezanja	K ⁻¹	(3,3...6) · 10 ⁻⁵
Temperatura mekšanja ili taljenja	°C	260...270

Poli(fenilen-oksidi) je krutina gustoće 1,06 g/cm³, sa staklištem 209 °C i talištem 260...270 °C. Na temperaturama nižim od -170 °C postaje vrlo krhak. Kao materijal je čvrst i žilav (tabl. 9). Otporan je prema djelovanju vruće vode, kiselina i baza. Međutim, alifatski ga ugljikovodici s vremenom uništavaju, a izravno se otapa u aromatskim i kloriranim ugljikovodicima, te otapalima koja sadrže dušik. Na zraku, na temperaturama višim od 120 °C, oksidativno se razgrađuje. Jednako djelovanje ima i ultraljubičasto zračenje, pa se mora stabilizirati dodatkom prikladnih spojeva.

Smjese poli(fenilen-oksida). Tvrtka General Electric (SAD) proizvela je 1966. smjesu poli(fenilen-oksida) s polistirenom (50...70%) pod imenom Noryl. Kasnije su se uz polistiren i modificirani polistiren upotrijebili i neki drugi polimeri, npr. poliakrilonitril. Noryl je bio dobiven otapanjem poli(fenilen-oksida) u stirenu, na što se zatim nastavila polimerizacija u masi taloženjem smjese polimera iz otopine.

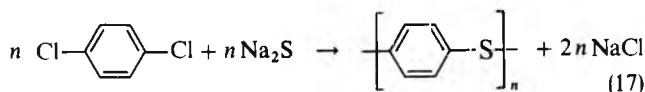
Danas se Noryl proizvodi metodom miješanja u talini. Poznato je više tipova Noryla, koji se međusobno razlikuju po svojim mehaničkim svojstvima. Općenito je Noryl tvrd i žilav polimerni materijal sa staklištem 155 °C. Odlikuje se i vrlo dobrim drugim mehaničkim svojstvima u temperaturnom području -50...130 °C, pa u mnogim primjenama zamjenjuje metale. Tako se, npr., odlikuje visokim modulom elastičnosti i vrlo velikom hidrolitičkom postojanošću, a relativno malom puza-vošću i malim koeficijentom ekspanzije.

Noryl je teško upaljiv. Topljiv je u toluenu, kloroformu i dikloretilenu. Pod djelovanjem sunčanih zraka požuti, ali mu se mehanička svojstva pri tom ne mijenjaju. Upotrebljiv je u temperaturnom području -40...115 °C. Služi za izradbu različitih predmeta i dijelova za tehničku upotrebu, kao što su dijelovi za vozila, kućišta za televizore, projektore, kamere i uredske strojeve. Za potrebe elektrotehnike od Noryla se izrađuju prekidači, kutije za sklopke i sl. Vrlo je pogodan i za cijevi za provođenje tople vode jer može kroz duže razdoblje izdržati temperature do 100 °C i tlakove od nekoliko bara.

POLI(FENILEN-SULFID)

Poli(fenilen-sulfid) (PPS) jedan je od najpoznatijih polimera koji sadrže sumpor. Njegovo je sistematsko ime poli(tio-1,4-fenilen). To je, dakle, aromatski politioeter, po strukturi sličan već opisanom poli(fenilen-oksidu). Iako je sintetiziran i ranije, na tržištu se pojavio 1973. kao proizvod tvrtke Phillips Petroleum (SAD) pod imenom Ryton.

Poli(fenilen-sulfid) se tehnički dobiva polikondenzacijom 1,4-diklorbenzena s natrij-sulfidom u N-metilpirolidonu kao otapalu



Proizvod te reakcije, bijeli prah, polimer je uglavnom linear-

nih makromolekula, relativno malih masa, ali velike kristalnosti, sa staklištem na 85 °C i talištem na 288 °C. Pripada skupini termostabilnih polimernih materijala i može se upotrebljavati duže vremena na temperaturi do 260 °C. Odlikuje se i malom upaljivošću. Gustoća poli(fenilen-sulfida) iznosi 1,35 g/cm³. Njegova mehanička svojstva bimo se popravljaju dodatkom staklenih vlakana. Posebno se ističe malim produljenjem pri raskidu (2...3%) te malim koeficijentom trenja.

Poli(fenilen-sulfid) pokazuje vrlo dobru kemijsku postojanost. Otporan je prema djelovanju različitih kiselina i alkalija, ugljikovodika, organskih otapala i većine uobičajenih organskih spojeva. Otapa se u 1-klor-naftalenu, dok ga mravlja kiselina, benzaldehid, nitrometan, neki amini, eteri i klorirani ugljikovodici oštećuju. Umreženi poli(fenilen-sulfid) otporan je prema svim navedenim otapalima, ali ga koncentrirana sumporna kiselina naglo razgrađuje.

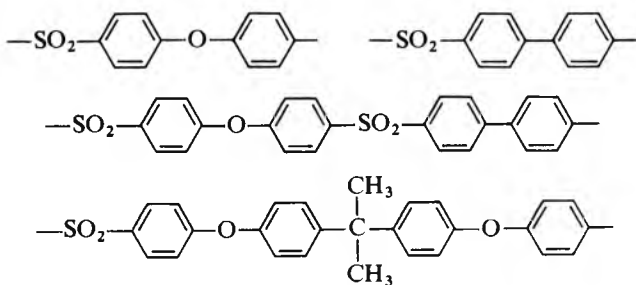
Poli(fenilen-sulfid) se može prerađivati lijevanjem, injekcijskim prešanjem, ekstrudiranjem i sinteriranjem na metalnim površinama. Osim čistog polimera izrađuju se i tipovi ojačani staklenim vlaknima, azbestom ili politetrafluoretilenom. Neposredno prije preradbe polimer se blago umrežuje zagrijavanjem kroz nekoliko sati na temperaturi 370 °C, pa mu se tom prilikom bitno povećava viskoznost taline.

Zahvaljujući svojim odličnim svojstvima, u prvom redu kemijskoj postojanosti, zatim postojanosti na povišenim temperaturama i prema habanju te niskom koeficijentu trenja i dobrim dielektričnim svojstvima, poli(fenilen-sulfid) se pokazuje kao vrlo dobar konstrukcijski polimerni materijal. Stoga se upotrebljava za izradbu dijelova različitih uređaja, aparata i strojeva, npr. za ventile, pumpe, blazinice ležaja i sl. Osim toga, tim se polimernim materijalom oblažu površine drugih materijala (staklo, aluminij, titan, čelik, bronca). Kao osnovni nedostatak pripisuje mu se vrlo visoka cijena.

POLISULFONI

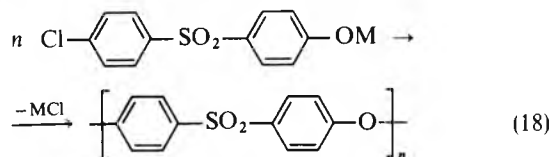
Pod polisulfonima (PSU) razumiju se polimeri koji u svojim makromolekulama sadrže sulfonsku skupinu -SO₂-. Osim nje redovito je prisutna i aromatska eterska skupina -Ar-O-Ar-, pa su aromatski polisulfoni poznati i pod nazivima poli(eter-sulfoni), poli(aril-sulfoni), poli(fenilen-sulfoni) i poli(aril-eteri). Alifatski polisulfoni tehnički su mnogo manje važni od aromatskih jer nemaju svojstva konstrukcijskih polimernih materijala.

Na tržištu se nalazi više tipova aromatskih polisulfona. Oni se međusobno razlikuju po redoslijedu i učestalosti svojih strukturnih dijelova. Osnovnih strukturnih dijelova polisulfona ima više



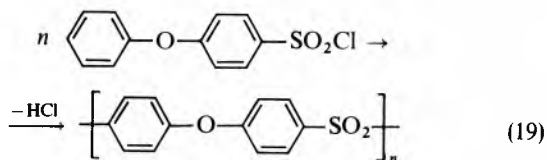
pa povezivanjem mnoštva takvih dijelova (istovrsnih ili raznovrsnih) nastaju makromolekule nekog polisulfona.

Za tehničku sintezu aromatskih polisulfona na raspolaganju je više postupaka. Tako, npr., polisulfoni nastaju polikondenzacijom monomernih sulfona mehanizmom nukleofilne supstitucije aromatski vezanog halogena (M = metal)

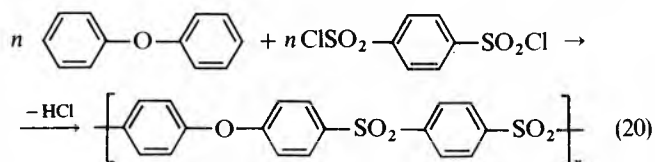


Isti tip polisulfona nastaje i elektrofilnom supstitucijom aro-

matkog vodikova atoma, polazeći od spojeva sa sulfonil-kloridnom grupom $-\text{SO}_2\text{Cl}$



Međutim, u sličnoj reakciji uz difenil-eter može se dobiti i polisulfon drugog tipa



Zanimljivo je da polisulfon dobiven reakcijom (19) sadrži praktički samo parasupstituirane benzenske jezgre, dok je u polisulfonu nastalu reakcijom (20) omjer parasupstitucije prema ortosupstituciji 4:1. To ima i važne posljedice, jer s udjelom ortosupstitucije raste krhkost i lomljivost polisulfonskog polimernog materijala.

Svi su tipovi polisulfona amorfni. Njihove su gustoće u granicama $1,24 \dots 1,37 \text{ g/cm}^3$, a staklišta na $190 \dots 290^\circ\text{C}$. Odlikuju se mnogim dobrim mehaničkim, dielektričnim i drugim fizikalnim svojstvima (tabl. 10). Na povišenim su temperaturama vrlo stabilni, pa se, npr., za jedan od polisulfonskih tipova, nazvan *Polietersulfon 200 P* (proizvod tvrtke ICI, Engleska), na temperaturi 180°C garantira rok trajanja 20 godina. Postojanost polisulfona prema puzanju vrlo je velika. Računa se da su oni, s obzirom na puzanje, i na temperaturi 150°C jednako postojani kao većina ostalih polimernih materijala na mnogo nižim temperaturama (20°C).

Tablica 10
FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA POLISULFONA

Gustoća	g/cm^3	1,24
Produljenje pri raskidu	%	$50 \dots 100$
Tlačna čvrstoća	N/mm^2	95
Zarezna udarna žilavost (Izod)	J/m	65
Modul elastičnosti	N/mm^2	2500
Tvrdoća (Rockwell)	R	120
Indeks loma		1,633
Specifični toplinski kapacitet	$\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}$	1,3
Toplinska provodnost	$\text{WK}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$12 \cdot 10^{-4}$
Koeficijent toplinskog rastezanja	K^{-1}	$(5,2 \dots 5,6) \cdot 10^{-5}$
Temperatura stalne upotrebe	$^\circ\text{C}$	$150 \dots 180$

Kemijska je postojanost polisulfona osrednja. Polisulfoni su postojani prema hidrolizi, a posebno prema oksidaciji. Otporni su i na djelovanje razrijeđenih kiselina i alkalija i većine otapala. Međutim koncentrirane kiseline i lužine, ketoni, klorirani i aromatski ugljikovodici djeluju na njih štetno.

Polisulfoni se mogu prerađivati ekstrudiranjem, dok su za preradu injekcijskim prešanjem manje prikladni jer su uglavnom potrebne visoke temperature i tlakovi.

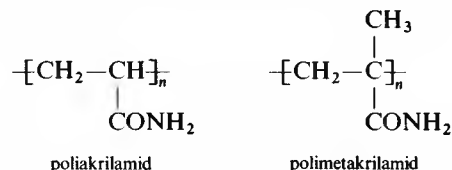
Polisulfoni su vrlo cijenjeni konstrukcijski polimerni materijali. Upotrebljavaju se za izradbu različitih predmeta i dijelova kao što su dijelovi za automobile, kućanske aparate i električne uređaje, zatim utičnice, prekidači, obloge za baterije, ventili, osovinski ležaji i sl. Jednom od tipova polisulfona pod imenom *Udel* (proizvod tvrtke Union Carbide) dopušten je kontakt sa hranom, pa se primjenjuje za površinsko prevlačenje zdjela i tava. Od sulfoniranih polisulfona izrađuju se membrane uređaja za desalinizaciju boćatih voda.

D. Štefanović

POLIAKRILNI SPOJEVI

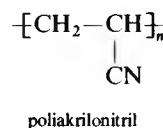
Poliakrilni spojevi predstavljaju skupinu polimera i kopolimera akrilne i metakrilne kiseline i njihovih derivata (analogi): soli, estera, amida, imida, nitrila, aldehida. S obzirom na mnogobrojnost različitih polimernih i kopolimernih vrsta koje se pojavljuju kao različiti plastomerni, elastomerni ili duromerni materijali, područje primjene poliakrilnih spojeva široko je i različite važnosti pojedinih vrsta. Najvažniji su polimeri i kopolimeri akrilonitrila i estera akrilne (poliakrilati) i metakrilne kiseline (polimetakrilati).

Poliakrilamid i polimetakrilamid jesu polimeri opće formule

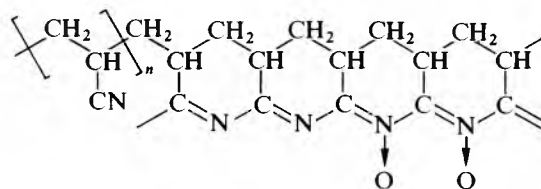


koji nastaju radikalskom polymerizacijom akrilamida, odnosno metakrilamida. Osušeni polymerizat je tvrd, higroskopan, čvrst materijal, netopljiv u ugljikovodicima, eterima, esterima i jednovalentnim alkoholima, ali topljiv u vodi. Monomeri (akrilamid i metakrilamid) mogu kopolimerizirati s akroleinom, akrilnom kiselinom, metakrilatima, akrilonitrilom i s nekim vinilnim spojevima. Proizvodnja i primjena poliakrilamida i polimetakrilamida slične su onima za poliakrilnu i polimetakrilnu kiselinu.

Poliakrilonitril (PAN) linearni je polimer opće formule

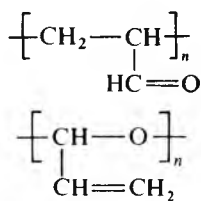


koji nastaje polymerizacijom akrilonitrila, važnog komonomera u proizvodnji sljedećih kopolimera: akrilonitril-butadien-stirena (ABS), akrilonitril-metilmetakrilata (AMMA), akrilonitril-stiren-akrilata (ASA), etilakrilat-akrilonitrila (ANM) i dr. Poliakrilonitril je tvrdi, bijeli, slabo kristalizirajući materijal, topljiv samo u jakim polarnim otapalima: dimetilformamidu, acetoni-trilu, dimetilacetamidu, dimetil-sulfoksidu, etilen-karbonatu itd. Industrijski se proizvodi homogenom i heterofaznom radikalskom polymerizacijom akrilonitrila, iako je ostvarljiva i katalitička anionska polymerizacija. Pri polymerizaciji u alkalnim sredinama nastaje žuti poliakrilonitril zbog nastajanja imino-struktura i oksidacije



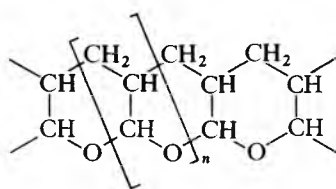
Zagrijavanjem poliakrilonitrila na temperaturu višu od 150°C pojavljuje se još intenzivnija boja (narančastosmeđa). Polymerizati se prerađuju ekstruzijom (pri $160 \dots 190^\circ\text{C}$) i injekcijskim prešanjem (do 210°C i 150 MPa) u različite ambalažne proizvode. Poliakrilna ambalaža za živežne namirnice smije sadržati akrilonitrila do 10 dijelova na milijun. Najvažnija je primjena poliakrilonitrila u industriji sintetskih vlakana (v. *Vlakna*). Za razliku od poliakrilonitrila, polimetakrilonitril nije našao praktičnu primjenu zbog niza nedostataka.

Poliakrolein i polimetakrolein nastaju radikalskom i anionskom polymerizacijom akroleina, $\text{CH}_2=\text{CH}\text{---}\text{CHO}$, odnosno metakroleina, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{---}\text{CHO}$. Već prema polymerizacijskom mehanizmu može nastati poliakrolein (odnosno polimetakrolein) s linearnom (I) ili s ljestvastom (II) strukturom makromolekule



I

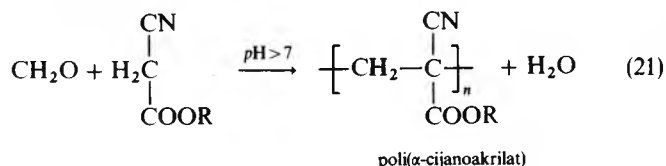
poliakrolein



II

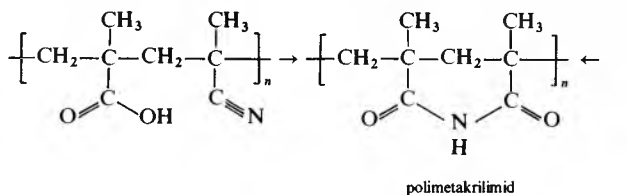
Polimerizati su bijele do žute boje s relativnim molekulnim masama između 10^3 i 10^6 . Gore u zraku i otapaju se u smjesi vode i piridina, te u otopini natrij-bisulfita. Dok se za poliakrolein i polimetakrolein još uvijek ispituju mogućnosti primjene, akrolein se upotrebljava kao komonomer pri kopolimerizaciji s različitim vinilnim spojevima.

Poli(α -cijanoakrilati) nastaju u uvjetima sinteze monomera iz formaldehida i cijano-acetata

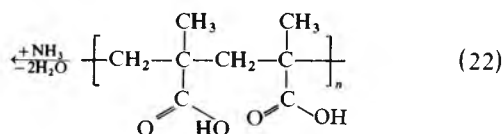
poli(α -cijanoakrilat)

gdje je R alkilna skupina. Depolimerizacijom polimera nastaje α -cijanoakrilat kojemu se dodaju stabilizator (Lewisove kiseline, npr. SO_2), omekšavalo i ugušćivalo, te se upotrebljava kao brzodjelujuće ljepilo (1...5 min). Polymerizacija monomera u poli(α -cijanoakrilat) počinje djelovanjem vlage iz zraka ili slabe baze. Relativno skupa cijanoakrilna ljepila upotrebljavaju se u elektrotehnici i radioelektroničkoj industriji za lijepljenje metala, stakla i polimera. Monomeri s višim alkilnim skupinama R (butil, heksil, heptil) upotrebljavaju se za zaustavljanje krvarenja i kao tkivno vezivo pri nekim operacijama. Biorazgradnja stvorenog filma ostvaruje se za 2 do 3 mjeseca uz izdvajanje formaldehida.

Polimetakrilimid (PMI) nastaje dodavanjem amonijaka iz uree ili iz amonij-hidrogenkarbonata (NH_4HCO_3) kopolimerima metakrilne kiseline i metakrilonitrila

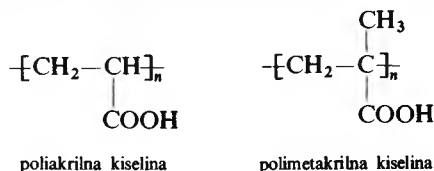


polimetakrilimid



Rekacijom, koja se odvija na temperaturi višoj od staklišta (140°C), a nižoj od temperature razgradnje, nastaje tvrd pjenasti materijal zatvorene ćelijaste strukture, velike čvrstoće i visoke temperature postojanosti oblika ($\sim 200^\circ\text{C}$). Polimetakrilimidna pjena upotrebljava se kao konstrukcijski materijal zajedno s aluminijem, čelikom i s drugim polimerima za zaštitne slojeve u tehnici niskih i visokih temperatura, u avionskoj industriji, za sportske rekvizite itd.

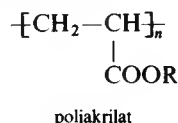
Poliakrilna (PAA) i polimetakrilna kiselina po svojoj su građi, svojstvima i primjeni vrlo slični homopolimeri



Važniji od homopolimera su kopolimeri akrilne i metakrilne kiseline s drugim monomerima. Kopolimerizacijom ili polimer-analognim reakcijama mogu se kontrolirati kemijski sastav i relativna molekularna masa, odnosno svojstva kopolimerizata za određene namjene. Poliakrilna i polimetakrilna kiselina, te njihove soli, bezbojni su, kruti, netaljivi i staklasti polimeri relativnih molekulnih masa do 10^7 . Relativno visokog staklišta (106°C , odnosno 130°C) pri zagrijavanju u dušiku gube vodu pri $200\cdots 260^\circ\text{C}$ i prelaze u netopljive umrežene polimerne anhidride, koji se na temperaturi višoj od 400°C razgrađuju. Topljivost homopolimera u vodi, dioksanu, dimetilformamidu, nižim alkoholima i u amonijačnoj otopini povećava se sa smanjenjem izotaktičnosti makromolekula. Homopolimeri se ne otapaju u ugljikovodicima, eteru, cikloheksanu, etil-esterima, propilen-karbonatu i u nekim monomerima. U vodenim otopinama pokazuju svojstva polielektrolita, a po kemijskim svojstvima sličie polifunkcionalnim zasićenim kiselinama. Karakteristična selektivnost vezanja kationa u vodenim otopinama polimetakrilne kiseline ovisi o mikrotaktičnosti lanca.

Poliakrilna i polimetakrilna kiselina proizvode se radikal-skom polymerizacijom akrilne, odnosno metakrilne kiseline u vodenj otopini, rjeđe u suspenziji i u masi. Polymerizacijskim uvjetima kontroliraju se brzina reakcije (najmanja pri $\text{pH} 6\cdots 7$) i svojstva proizvoda: molekularna masa, stupanj izotaktičnosti, odnosno sindiotaktičnosti. Zbog egzotermnosti reakcija se u vodenj otopini može kontrolirati samo do koncentracije monomera od 25%. Kopolimerizacija akrilne i metakrilne kiseline, njihovih soli, amida, estera, akrilonitrila, stirena, vinil-pirolidona i dr. provodi se obično u vodenim otopinama. Kopolimerizati nastaju i djelomičnim polimeranalognim pretvorbama (npr. hidrolizom polimernih nitrila, estera i amida): potpuna hidroliza vodi do homopolimera. Polimerizati i kopolimerizati različitih trgovačkih naziva dolaze na tržište u obliku vodenih otopina, emulzija u organskim otapalima i kao čvrsti proizvodi. Poliakrilna i polimetakrilna kiselina zbog krhkosti se ne upotrebljavaju kao konstrukcijski materijal. Najčešća im je primjena kao flokulanta i emulgatora, posebice njihovih amida, soli i kopolimera. Kao hidrofilni komonomeri već u malim količinama znatno smanjuju hidrofobnost različitih polymerizata. Povećavaju viskoznost otopina, pa se kao regulatori viskoznosti (ugušćivala) upotrebljavaju u papirnoj i tekstilnoj industriji te pri dobivanju nafte i plina. Dobra su sredstva za dispergiranje pigmenta, te pomoćna sredstva za obradbu površine vlakana i papira. Trodimenzijski kopolimeri akrilne i metakrilne kiseline upotrebljavaju se kao ionski izmjenjivači. Kao komonomeri nalaze se u malim količinama u sastavu nekih elastomera i organskog stakla.

Poliakrilati su polimeri estera akrilne kiseline

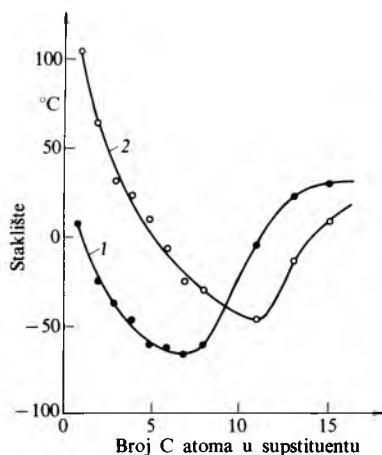


poliakrilat

gdje je R alkilni ostatak esterificiranog alkohola, rjeđe alilna ili aciklička skupina. Tehnički su najvažniji poliakrilati s alkilima (R): metil, etil, *n*-butil, 2-etilheksil. Područje primjene poliakrilata proširuje se kopolimerizacijom akrilata s drugim monomerima: metakrilatima, stirenom, akrilonitrilom, vinil-acetatom, vinil-propionatom, vinil-kloridom, viniliden-kloridom i s butadienom. Neka se svojstva poboljšavaju ugradnjom malih količina pomoćnih komonomera (akrilne i metakrilne kiseline, nezasićene dikarboksilne kiseline), dok se specijalna svojstva postižu uvođenjem prikladnih supstituenata.

Poliakrilati su u prosjeku ljepljivi, gumasti proizvodi, niske tvrdoće i relativne molekularne mase do 10^6 . U određenim polymerizacijskim uvjetima nastaju poliakrilati određenog stupnja sindiotaktičnosti, odnosno izotaktičnosti. Esteri s cikličkim alkoholima daju žilave polimere, a s nezasićenim alkoholima daju krute, staklaste, trodimenzijske polimere. Tvrdoća poliakrilata raste u nizu: primarni-sekundarni-tercijarni radikal. S duljinom alkilne skupine (R) smanjuje se gustoća, čvrstoća i toplji-

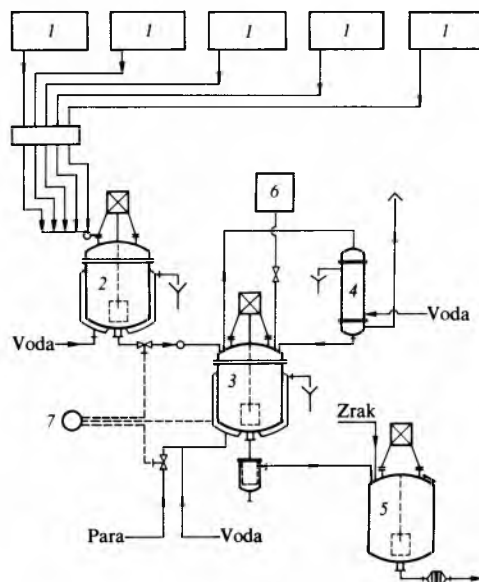
vost u polarnim otapalima (ketoni, esteri), dok se istodobno povećava razvlačivost, ljepljivost, žilavost i hidrolitička postojanost, a do određene veličine radikala povećava se elastičnost i snižuje temperatura krhkosti i staklište (sl. 22). Poliakrilati su relativno dugotrajni materijali, postojani na djelovanje kisika, svjetla, kiselina i lužina. Oni s kratkim alkilnim skupinama otapaju se u polarnim otapalima (ketonima, esterima, aromatskim i kloriranim ugljikovodicima), dok se oni s duljim skupinama otapaju u alifatskim, ali i u aromatskim i kloriranim ugljikovodicima. Hidrofilnost poliakrilata povećava se ugradnjom akrilne kiseline, akrilamida i monomera s hidroksilnim skupinama, dok se hidrofobnost povećava sa stirenom. Male količine komonomera akrilne, metakrilne, maleinske, fumarne, itakonske i krotanske kiseline i njihovih amida znatno utječu na koloidna svojstva polimernih disperzija. Specijalna svojstva kao samogasivost, antielektrostatičnost, gumasta elastičnost, umrežljivost i sl. postižu se uvođenjem različitih supstituenata: halogena, hidroksilnih, epoksidnih ili *N*-metilolnih skupina.



Sl. 22. Ovisnost staklišta o broju ugljikovih atoma u alkilnom supstituentu R poliakrilata (1) i polimetakrilata (2)

Poliakrilati nisu toksični, ali se mora ograničiti udjel okludiranih spojeva u poliakrilatima: inicijatora, emulgatora, posebice ostatnog monomera. Proizvodnim se postupcima udjel monomera u poliakrilatu može obično sniziti do 500 dijelova na milijun.

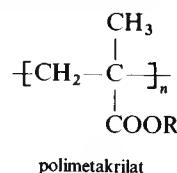
Poliakrilati se dobivaju radikalnom polimerizacijom akrilatih monomera u emulziji, rjeđe u otopini, dok se od polimerizacije u masi i u suspenziji neka važnost može očekivati tek u budućnosti. Prednost je industrijski proširene emulzijske polimerizacije pred polimerizacijom u otopini u tome što kraće traje, reakcijska se toplota (~80 kJ/mol) lakše odvodi vodenom fazom, a obično niža viskoznost disperzije omogućuje lakše rukovanje. Emulzijska se polimerizacija provodi diskontinuirano ili kontinuirano u šaržnom reaktoru, ili kontinuirano u cijevnom reaktoru. Pri diskontinuiranom postupku u rashlađeni šaržni reaktor (<15 °C) dodaje se monomerna emulzija s regulatorima molekularne mase (klorirani ugljikovodici, merkaptani). Emulziji se dodaje inicijator, obično u vodenj otopini (sl. 23). S napredovanjem polimerizacijske reakcije temperatura raste, te se na kraju snižuje zbog konstantnog hlađenja reaktora. Radi djelotvornije temperaturne kontrole polimerizacija se može provesti u sustavu povezanih reaktora ili postupnim (kontinuiranim) dodavanjem monomera i inicijatora. Disperzija se kao gotovi proizvod transportira potrošačima u bačvama, tankovima i kontejnerima. Polimerizacija u otopini (u benzenu, toluenu, esterima i ketonima), provediva postupcima koji su slični emulzijskoj polimerizaciji, primjenjuje se radi postizanja specijalnih svojstava poliakrilata za posebne namjene (npr. lakovi i ljepljiva). Problemi pri polimerizaciji u otopini nastaju pri otparivanju otapala zbog onečišćenja sredine i ugrožavanja sigurnosti.



Sl. 23. Shema emulzijske polimerizacije akrilata. 1 rezervoari za monomer, destiliranu vodu i emulgatore, 2 rezervoar s miješalicom, 3 polimerizacijski reaktor, 4 povratno hladilo, 5 spremnik, 6 inicijator, 7 protočni regulator

Poliakrilati se u prvom redu primjenjuju radi zaštite, lijepljenja i vezivanja u industrijama boja i lakova (poliakrilni lakovi i premazi), ljepljiva (poliakrilna ljepljiva), u obradi papira, tekstila, kože i drveta.

Polimetakrilati. Polimetakrilati su ataktični ili stereoregularni polimeri estera metakrilne kiseline



gdje je R alifatska ili aromatska skupina. Najveće je tehničke važnosti polimetakrilat s metilnom skupinom, poli(metil-metakrilat) (PMMA). Zbog izuzetne prozirnosti i postojanosti na djelovanje atmosferilija, kojima se poli(metil-metakrilat) ističe među plastičnim materijalima, upotrebljava se pretežno kao materijal za ostakljivanje (tzv. organsko staklo), nešto manje kao materijal za oblikovanje injekcijskim prešanjem i ekstrudiranjem. Za razliku od poli(metil-metakrilata), polimetakrilati s duljim skupinama R proizvode se mnogo manje i upotrebljavaju poput poliakrilata za lakove, ljepljiva, u tekstilnoj industriji itd.

Industrijski proizveden poli(metil-metakrilat) je amorfan, plastomerni materijal određenog stupnja sindiotaktičnosti i relativne molekularne mase do nekoliko milijuna (obično $0.5 \cdot 10^6 \dots 1.5 \cdot 10^6$). Sindiotaktična struktura energijski je povoljnija od izotaktične. Poli(metil-metakrilat) je relativno lagan i dugotrajan materijal, dobrih električnih i mehaničkih svojstava (tabl. 11) kao što su mala krhkost i velika površinska tvrdoća, dobre preradljivosti i izuzetne postojanosti na djelovanje atmosferilija, mikroorganizama, svjetlosti i kisika. Na temperaturi višoj od 120 °C postaje gumast, a depolimerizira se u temperaturnom području 300–400 °C. Otapa se u monomeru, esterima, ketonima, halogeniranim i aromatskim ugljikovodicima, mravljoj i ledenoj octenoj kiselini. Ne otapa se u vodi, alifatskim ugljikovodicima, alkoholima i eterima. Hidrolizira u lužnatim i kiselim otopinama pri povišenim temperaturama. Kristalasti poli(metil-metakrilat) veće je gustoće i postojanosti na djelovanje otapala od ataktičnog polimera; izotaktične makromolekule pri tom lakše kristaliziraju nego sindiotaktične, te daju polimer veće postojanosti na djelovanje nekih reagensa.

Dok su akrilna kiselina i njeni esteri, te metakrilna kiselina agresivni i nadražujući spojevi, njihovi su polimerizati bez mirisa, pa smetati može samo preostali monomer. Za razliku od tih monomera, esteri metakrilne kiseline imaju ugodan miris po voću i smatraju se neopasnim.

Tablica 11
FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA
POLI(METIL-METAKRILATA)

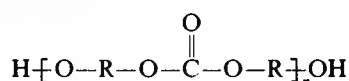
Gustoća	g/cm ³	1,18
Vlačna čvrstoća	N/mm ²	50...75
Produljenje pri raskidu	%	5
Tlačna čvrstoća	N/mm ²	80...125
Zarezna udarna žilavost (Izod)	J/m	15...30
Modul elastičnosti	N/mm ²	2600
Modul smicanja	N/mm ²	1700
Tvrdoća (Rockwell)		M 85...105
Indeks loma		1,491
Specifični toplinski kapacitet	JK ⁻¹ g ⁻¹	1,5
Toplinska provodnost	WK ⁻¹ cm ⁻¹	(16...24) · 10 ⁻⁴
Koeficijent toplinskog rastezanja	K ⁻¹	(5...9) · 10 ⁻⁵
Temperatura stalne upotrebe	°C	60...90
Temperatura mekšanja ili taljenja	°C	102...115

Esterificiranjem metakrilne kiseline nastaju monomeri koji radikalskom ili anionskom polimerizacijom daju polimetakrilate. Radikalska se polimerizacija inicira svjetlom, toplinom, zračenjem ili najčešće kemijski (peroksidima). Reakcijskom se sustavu dodaju po potrebi regulatori molekularne mase (merkaptani), komonomeri (akrilati, stiren), umrežavala, inhibitori, odnosno stabilizatori, omekšavala i maziva. Najraširenijom metodom, polimerizacijom u masi u komornim reaktorima (15...70 °C) ili u autoklavima (90...100 °C), različitim diskontinuiranim i kontinuiranim postupcima, proizvode se staklaste ploče i blokovi. Blokovi i polimerizati specijalnoga kontinuiranog postupka u reaktoru pri 150 °C te suspenzijski polimerizati tabletiraju se i preoblikuju injekcijskim prešanjem i ekstrudiranjem. Emulzijska kopolimerizacija metilnog, etilnog i butilnog estera metakrilne kiseline s drugim komonomerima, slično polimerizaciji akrilata, daje koloidne disperzije, lakove i premaze. Polimerizacijom u otopini proizvode se polimerizati estera metakrilne kiseline s višim skupinama R, koji se upotrebljavaju kao lakovi, ljepila i u tekstilnoj industriji.

Masivni polimerizati, od kojih je najpoznatiji proizvod pod trgovačkim imenom *Plexiglas*, upotrebljavaju se za ostakljivanje zgrada, vozila, svijetlećih tijela, satova i reklama, za zaštitu pri radu na strojevima, za sanitarnu dijelove, učila, crtači pribor, modele i aparate, te u građevinarstvu za obloge i ograde. Injekcijskim prešanjem i ekstrudiranjem predoblikovanog materijala oblikuju se različita ostakljenja, sanitarni i precizni dijelovi, te različiti poluprodukti (ravne i valovite ploče, cijevi, štapovi i specijalni profili). Suspenzijski se polimerizati upotrebljavaju u zubarstvu za umjetne zube, proteze i mostove, te za popravak zubi. Suspenzijskom kopolimerizacijom metil-metakrilata s komonomerima (akrilati, stiren, vinil-estri) dobivaju se vezivni materijali za lakove, dok se kopolimerizacijom uz dodatak redoks-komponenta dobiva cementno vezivo za kosti.

POLIKARBONATI

Polikarbonati (PC) su poliesteri ugljične kiseline i dihidroksi-spojeva s općom formulom



S obzirom na vrstu skupine R polikarbonati su alifatski, aromatski i alifatsko-aromatski, a s obzirom na građu makromolekule mogu biti linearni, granati i umreženi. Zbog niza optimalnih svojstava, posebice prerađljivosti, tehnički su najzanimljiviji linearni aromatski polikarbonati na osnovi dihidroksidilarilana (bisfenola).

Polikarbonati su obično bezbojni, relativno prozirni, uglavnom amorfni plastomerni materijali kojima svojstva ovise u prvom redu o sastavu i građi makromolekula i o eventualnom stupnju kristalnosti (do 40%). Optimalni sastav polikarbonata daje kombinaciju odličnih svojstava: mehaničkih, električnih, toplinskih i optičkih (tabl. 12). Izuzetnost mehaničkih svojstava očituje se u velikoj žilavosti, u visokom modulu elastičnosti i u maloj puzavosti. Zbog relativno visokog staklišta, a i zbog toga što polikarbonatni izradak naglim hlađenjem prelazi u staklasto stanje koje onemogućuje kristalizaciju, mehanička i dielektrična svojstva polikarbonatnih otpresaka neznatno se mijenjaju u širokom temperaturnom području (obično -150...-200 °C). Relativno visoka temperatura postojanosti oblika, postojanost izmjera i mehanička čvrstoća mogu se povećati dodatkom staklenih vlakana. Zbog međulančanog djelovanja polikarbonati s polarnim makromolekulama relativno su visokog mekšišta i tališta; polikarbonati na osnovi najčešće upotrebljavanog bisfenola A imaju mekšiste pri 170 °C, a talište pri 260 °C. Dobre karakteristike samogasivosti povećavaju se uvođenjem dikarboksilnih kiselina ili halogeniranih bisfenola u glavni lanac, te dodavanjem specijalnih soli koje daju polikarbonate praktično bez halogena. Dobra tečljivost i prerađljivost polikarbonata poboljšava se njihovim cijepljenjem na vinilne polimerizate s fenolnim hidroksilnim skupinama ili miješanjem s drugim plastomerima: poliolefinima, poliesterima, polimerima vinilnih spojeva. Miješanjem s terpolimerom akrilnitril-butadien-stirenom ne povećava se samo tečljivost nego i otpornost na djelovanje organskih otapala.

Tablica 12
FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA
POLIKARBONATA

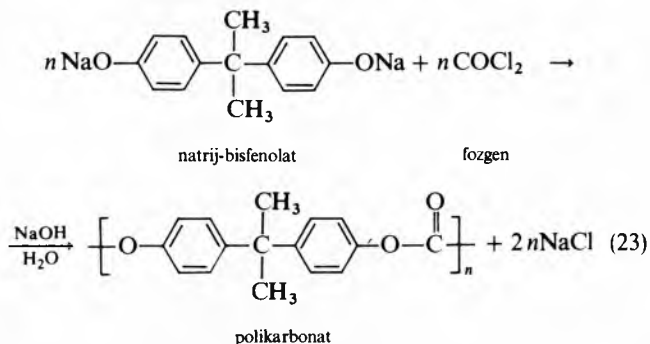
Gustoća	g/cm ³	1,2
Vlačna čvrstoća	N/mm ²	65
Produljenje pri raskidu	%	110
Tlačna čvrstoća	N/mm ²	85
Zarezna udarna žilavost (Izod)	J/m	720
Modul elastičnosti	N/mm ²	2400
Tvrdoća (Rockwell)		M 70
Indeks loma		1,586
Specifični toplinski kapacitet	JK ⁻¹ g ⁻¹	1,3
Toplinska provodnost	WK ⁻¹ cm ⁻¹	20 · 10 ⁻⁴
Koeficijent toplinskog rastezanja	K ⁻¹	6,8 · 10 ⁻⁵
Temperatura stalne upotrebe	°C	120
Temperatura mekšanja ili taljenja	°C	170

Amorfni se polikarbonati otapaju u kloriranim ugljikovodcima, piridinu, fenolu i dioksanu. Male su higroskopnosti i velike otpornosti na djelovanje anorganskih i organskih kiselina, slabih baznih otopina, oksidacijsko-redukcijskih sredstava, alifatskih i acikličkih ugljikovodika, alkohola (osim metanola), ulja i masti. Relativno slabija otpornost na djelovanje jakih alkalijskih, amonijaka, amina, estera i aromatskih ugljikovodika poboljšava se uvođenjem u lanac različitih skupina: urea, amidne, nitrilne, uretanske, epoksidne i alilne. Relativno dobra postojanost na djelovanje ultraljubičastog svjetla, topline i mikroorganizama može se povećati dodatkom različitih stabilizatora.

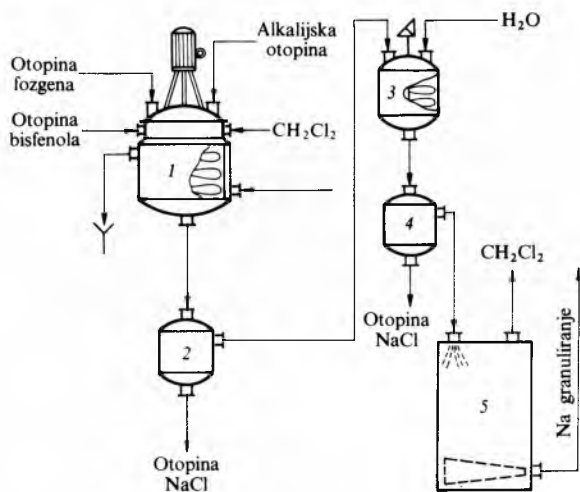
Industrijski se polikarbonati proizvode na osnovi bis(4-oksifenil)alkana, najčešće 2,2-bis(4-hidroksifenil)propana (bisfenola A) pomoću triju postupaka: fozgenacijom na granici raspodjele faza, fozgenacijom u otopini (piridinski postupak) i preesterifikacijom diestera ugljične kiseline.

Fozgenacija na granici raspodjele faza najčešće je primjenjivan postupak zbog niza prednosti: niske reakcijske temperature (20...25 °C), upotrebe samo jednog otapala i mogućnosti proizvodnje polikarbonata velike molekularne mase. Jako lužnatoj otopini natrij-bisfenolata u reaktoru (pH ≥ 12), koja je potrebna za vezanje klorovodične kiseline, dodaje se inertno otapalo za fozgen i polikarbonat (diklometan, kloroform, eti-

len-diklorid, klorbenzen) (sl. 24). Uz miješanje i hlađenje reakcijske smjese uvodi se fozgen. U prvom stupnju nastaje niskomolekulni pretpolimer, koji u prisutnosti katalizatora (tercijarni amini, amonijačne soli) i regulatora stupnja polikondenzacije, odnosno regulatora molekulske mase (monofunkcionalni fenoli), kondenzira do polikarbonata



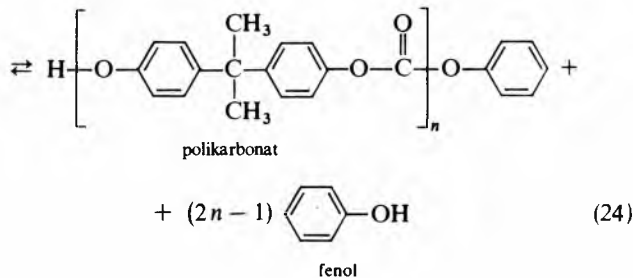
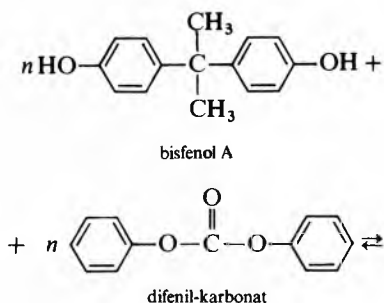
Nastali se polikarbonat izdvaja iz otopine taloženjem s alifatskim spojevima (alkoholima, ugljikovodicima, ketonima) ili otparivanjem otapala. Uobičajeni proizvod je granulirani polikarbonat s masenim prosjekom relativnih molekularnih masa 20 000...40 000 ili polikarbonati viših relativnih molekularnih masa (40 000...150 000) koji se prerađuju u folije.



Sl. 24. Shema proizvodnje polikarbonata polikondenzacijom na granici faza. 1 šaržni reaktor, 2 rezervoar, 3 uređaj za ispiranje, 4 odjeljivač vode, 5 sušionik

Pri fozgenaciji u otopini za vezanje klorovodične kiseline upotrebljava se piridin, a kao otapalo metilen-diklorid. U homogenoj otopini reagiraju u stehiometrijskom omjeru dodani bisfenol i fozgen (piridin se dodaje u suvišku) pri temperaturi ~40 °C. Karakteristika je te metode kvantitativno reagiranje hidroksilnih i karboksilnih skupina.

Postupkom preesterifikacije proizvodi se polikarbonat reakcijom rastaljene smjese bisfenola A i difenil-karbonata uz katalizator natrij-bisfenolat u dušikovoj atmosferi pri povišenim temperaturama i tlakovima



Iako se taj postupak ne može primijeniti za dobivanje polikarbonata velikih molekularnih masa, zanimljiv je zbog izbjegavanja otrovnog fozgena i mogućnosti kontinuirane proizvodnje.

Preradbom polikarbonata dobivaju se različiti proizvodi: vlakna i folije (20...200 μm) preradbom iz otopina, konstrukcijski proizvodi injekcijskim prešanjem (280...320 °C), ploče, folije i profili ekstrudiranjem, ploče toplim prešanjem, boce ekstruzijskim puhanjem i različiti proizvodi hladnim oblikovanjem. Osim dobre preradljivosti polikarbonata karakteriziraju različite mogućnosti obradbe (brušenje, poliranje, zavarivanje, lijepljenje, rezanje, bušenje, lakiranje, metaliziranje itd.).

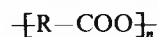
Zahvaljujući idealnoj kombinaciji svojstava polikarbonati se primjenjuju u različitim područjima: u građevinarstvu (ploče za ostakljivanje, pokrovne ploče, solarna tehnika), u elektrotehnici (releji, kućišta za sklopke, svitke, nosače, elektroizolirajuće folije), u automobilske industriji (dijelovi za vozila, armaturne oplate, ukrasni dijelovi), u fotografskoj tehnici, za osvjetljavajuće armature i za svjetlosne znakove, za strojeve, opremu i aparate (filtiri, okulari, štitnici za strojeve, ploče, kućanski aparati i pribor), u sigurnosnoj tehnici, za sportsku opremu i sl.

POLIESTERI

Poliesteri se sastoje od heterolančanih makromolekula s merima koje karakterizira esterska skupina —COO— u glavnom lancu. Tom se definicijom izuzimaju iz skupine poliester polimeri s esterskim skupinama u postranim lancima: celulozni esteri, poliakrilati i poli(vinil-estri). Kondenzacijom polifunkcionalnih kiselina (ili njihovih derivata) s polifunkcionalnim alkoholima nastaju poliesteri opće formule



gdje su R_1 i R_2 dvovalentne skupine, dok polikondenzacijom hidroksi-kiselina i polimerizacijom laktone nastaju poliesteri opće formule



gdje je R dvovalentna skupina. Poliesteri istih mera (iste kemijske grupe skupina R_1 i R_2 , odnosno R) jesu homopolimeri, dok kopolimeri sadrže u lancu dva ili više mera koji se razlikuju po građi skupina R_1 i R_2 . Poliesteri mogu uz estersku sadržati i druge skupine: amidnu (poliamidni esteri), imidnu (poliimidni esteri), oksadiazolnu (polioksidiazolni esteri) itd. S obzirom na građu skupina R_1 , R_2 i R poliesteri su zasićeni i nezasićeni, alifatski i aromatski. O njihovoj građi najviše ovise svojstva dobivenog poliesteri i njihova primjena. Aromatska komponenta povećava ukrućenost makromolekule i toplinsku otpornost poliesteri, alifatska komponenta uvjetuje njenu elastičnost, dok dvostruke veze nezasićenih poliesteri omogućuju njihovo umrežavanje (duromeri). S obzirom na građu, svojstva i primjenu razlikuju se sljedeći poliesteri: poliesteri za poliuretane, plastomerni poliesteri, alkidne i zasićene polieterske smole te nezasićeni poliesteri.

Poliesteri za poliuretane jesu prepolimerne smole, hidroksil-poliesteri male relativne molekulske mase ($<10^4$), koje nastaju kondenzacijom alifatskih (obično adipinska kiselina) ili rjeđe aromatskih dikarboksilnih kiselina s diolima ili s diolima i triolima. Reakcijom hidroksilnih skupina nastalog prepolimera s izocijanatom skupinama di- i polizocijanata nastaju poliester-poliuretanski spojevi (v. *Poliuretani* u ovom članku).

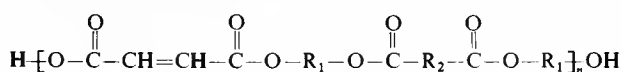
Plastomerni (zasićeni, aromatski) poliesteri jesu kombinacije aromatskih i zasićenih alifatskih komponenata. Po svojim se plastomernim svojstvima ti poliesteri razlikuju ne samo od nezasićenih poliestera nego i od zasićenih poliesterskih smola i smola za poliuretane koje mogu sadržati aromatsku komponentu, te se preporučuje naziv plastomerni poliesteri. Glavni su njihovi predstavnici politereftalati i polikarbonati.

Politereftalati nastaju kondenzacijom aromatskih dikarboksilnih kiselina (ili njihovih derivata) s diolima. To su plastomerni poliesteri relativne molekularne mase $\sim 10^4$, koji se upotrebljavaju pretežno za vlakna, ali i za folije i kao konstrukcijski materijali (v. *Vlakna*). Polikarbonati (PC) su poliesteri na osnovi ugljične kiseline i bisfenola A (v. *Polikarbonati* u ovom članku).

Alkidne i zasićene poliesterske smole su oligomerni poliesterski produkti niske relativne molekularne mase ($\ll 10^4$). Alkidne smole su poliesteri polifunkcionalnih (aromatskih, masnih) kiselina i polifunkcionalnih alkohola modificiranih masnim kiselinama, odnosno njihovih spojeva s vinilnim spojevima, epoksidnim smolama, silikonima, diizocijanatima itd., a upotrebljavaju se kao veziva u lakovima i premazima (v. *Lakovi i boje*, TE 7, str. 445).

Četvrta skupina poliestera, nezasićeni poliesteri, opisuje se opširnije u nastavku.

Nezasićeni poliesteri (UP) su duromerne smole s oligomernim molekulama koje u svakom mjeru glavnog lanca sadrže barem jednu nezasićenu vezu. Kondenzacijom nezasićenih (ili uz dodatak zasićenih) dikarboksilnih kiselina (obično maleinske i fumarne) s diolima (glikolima) nastaju oligoesterske molekule



gdje je R_1 radikal diola, a R_2 radikal zasićene kiseline. S obzirom na malu relativnu molekularnu masu ($\sim 10^3$) nezasićeni oligoester je smolasti proizvod koji se tijekom preradbe umrežuje kopolimerizacijom s nezasićenim komonomerom (stiren) u kojemu je smola otopljena. Svojstva se duromernog proizvoda poboljšavaju za vrijeme preradbe dodacima i ojačalima (staklena vlakna).

Proizvodnja nezasićenih poliestera povećava se više od proizvodnje ostalih duromera zahvaljujući nizu čimbenika: dostupnosti sirovina, relativno brzom kopolimerizaciji (otvrdnjavanju umrežavanjem) bez izdvajanja sporednih proizvoda, dobrim preradbenim svojstvima na sobnoj i povišenim temperaturama, zadovoljavajućim svojstvima proizvoda (čvrstoća i elektroizolacijska svojstva pod djelovanjem topline i vlage), mogućnostima poboljšanja nekih svojstava punilima i ojačalima. Upravo su ojačala (staklena vlakna) istakla nezasićene poliestere kao jedan od najznačajnijih kompozitnih konstrukcijskih materijala koji se primjenjuje u brodogradnji, građevinarstvu, automobilske industriji, za izradbu stupova, rezervoara i posuda, ali i kao izolator u elektroindustriji i kao konstrukcijski materijal za različite dijelove.

Fizikalna i kemijska svojstva nezasićenih poliestera i njihovih otvrdnutih proizvoda ovise o sastavu, građi i veličini makromolekula. Sastav i građa nezasićenih poliestera mogu se varirati izborom nezasićene i modificirajuće zasićene dikarboksilne kiseline, izborom diola i uvjeta kondenzacije, te naknadnim modificiranjem. Mijenjanjem sastava, građe i relativne molekularne mase ($500 \cdots 5000$) mijenja se boja (od bezbojne do različitih tamnih boja), konzistencija (od kapljevitih do čvrstih poliestera), viskoznost (smola: $\eta = 10^2 \cdots 10^6$ Pa, otopina: $\eta = 1 \cdots 7$ Pa), indeks loma (pri 20°C : $n_D^{20} = 1,49 \cdots 1,55$), gustoća ($\rho = 1,000 \cdots 1,400$ g/cm³), zatim zapaljivost, mekšisto, toplinska postojanost, temperatura postojanosti oblika i druge značajke. Indeks loma veći je za poliestere nego za staklena vlakna, pa se za dobivanje prozirnih kompozita njihovo izjednačivanje postiže dodavanjem metil-metakrilata. Neke smole i njihove otopine pokazuju tiksotropna svojstva (važna za oblikovanje izradaka s vertikalnim površinama), koja se mogu mijenjati dodavanjem stirena i tiksotropnih sredstava: koloidni silicij-dioksid (aerosil),

modificirani bentonit, poliamidi, poli(vinil-klorid), poliuretani itd. Nezasićeni su poliesteri obično amorfni, ali se u određenim uvjetima kondenzacije i modificiranjem mogu dobiti i nezasićeni poliesteri s kristalnom fazom.

O kemijskoj građi i sastavu nezasićenih poliestera (izomerija cis-trans, koncentracija dvostrukih veza, kiselinskih i hidroksilnih skupina i sl.) ovisi i njihova reaktivnost, koja uz vrstu i količinu umrežavajućih sredstava (monomer, ubrzavallo) utječe na trajanje geliranja, odnosno na trajanje preradbe. Nezasićeni su poliesteri topljivi u ketonima, esterima i kloriranim ugljikovodicima, a netopljivi su u ugljikovodicima i u razrijeđenim kiselinama, dok im se hidrofilnost povećava s koncentracijom hidroksilnih skupina. Za praksu je veoma važno njihovo svojstvo topljivosti u nezasićenim monomerima: stirenu, vinil-acetatu, metil-metakrilatu, etilen-dimetakrilatu i dialil-ftalatu. Zahvaljujući mogućnosti variranja vrste i količine otapala (stiren 30...35%) te uvjeta kopolimerizacije (umrežavanja) postižu se optimalna svojstva otvrdnutih proizvoda (tabl. 13). Izuzetnošću se ističu elektroizolacijska svojstva poliesterskih proizvoda: dielektrični faktor gubitaka i relativna permitivnost rastu s povećanjem temperature i vlažnosti. Poput melaminskih materijala, poliesterski dijelovi pokazuju izuzetnu otpornost prema puzajućim strujama. Razvoj poliestera usmjeren je na poboljšanje sljedećih svojstava: smanjivanje zapaljivosti (s halogeniranim ugljikovodicima) i trošivosti, povećanje temperature postojanosti oblika, žilavosti, hidrofobnosti, korozijske otpornosti itd. Čvrstoća poliesterskih izradaka povećava se dodatkom punila, osobito dodatkom vlaknatih ojačala (staklena, ugljikova, aramidna i borna vlakna).

Tablica 13
FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA NEZASIĆENIH POLIESTERA (bez punila i ojačala)

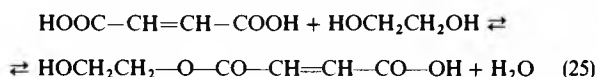
Gustoća	g/cm ³	1,20...1,30
Vlačna čvrstoća	N/mm ²	10...90
Produljenje pri raskidu	%	1,5...4
Tlačna čvrstoća	N/mm ²	140...180
Specifični toplinski kapacitet	JK ⁻¹ g ⁻¹	1,10...1,45
Koeficijent toplinskog rastezanja	K ⁻¹	(8...11) · 10 ⁻⁵

Fiziološki nepovoljno djelovanje u radu s nezasićenim polimerima pokazuje stiren, koji nadražuje kožu i sluznice nosa i očiju. Zato je potrebno upotrijebiti zaštitna sredstva i raditi u prozirnim prostorijama (koncentracija stirena < 100 dijelova na milijun). Ograničena primjena poliesterskih posuda i rezervoara u prehrambenoj industriji uvjetovana je udjelom inkorporiranog slobodnog stirena.

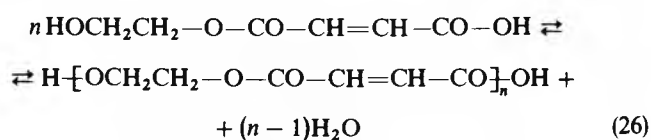
Proizvodnja nezasićenih poliestera. Iako je za sintezu nezasićenih poliestera moguće kombinirati mnogo različitih reakcijskih komponenata, najčešće se upotrebljavaju sljedeće najvažnije komponente: nezasićene kiseline (maleinske i njen anhidrid, fumarne), dioli (1,2-propandiol, 1,3-butandiol, etandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol), zasićene kiseline (adipinska, ftalna i njeni derivati), monomerno otapalo (stiren, rjeđe metil-metakrilat i dialil-ftalat). Od katalizatora, koji znatno skraćuju reakcijsko vrijeme, ponekad se odustaje zbog neželjenih efekata: požućenja, manje stabilnosti pri skladištenju, utjecaja katalizatora pri umrežavanju.

Poliesterske se smole proizvode diskontinuiranim postupkom (polikondenzacija u talini i u prisutnosti otapala), kontinuiranim postupkom i polukontinuiranim postupkom.

Pri *diskontinuiranom postupku* u talini uvodi se diol u suvišku (10%) u šaržni reaktor i zagrije na 100°C (sl. 25). Tada se uz miješanje u inertoj atmosferi (dušik) dodaju kiseline (ili anhidridi), koje se s diolom esterificiraju u monoestere i diestere

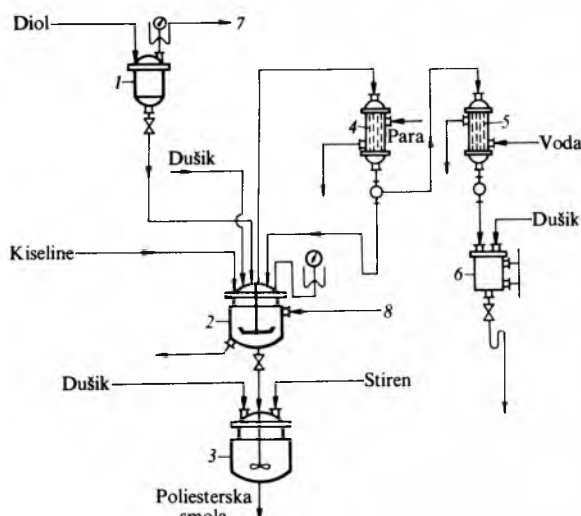


Održavanjem postupno postignute temperature smjese od $\sim 200^\circ\text{C}$ esteri polikondenziraju



pri čemu se izdvojena vodena para neprekidno odvodi. Polikondenzacija se prati i prekida kontroliranjem kiselinskog broja i viskoznosti. Rastaljeni se poliester miješa sa stirenom uz dodatak inhibitora, a po potrebi umješavaju se i različiti dodaci.

Azeotropna polikondenzacija, tj. polikondenzacija u prisutnosti malih količina otapala (3...6% ksilena, toluena, benzena) koje daje s vodom azeotropnu smjesu omogućujući potpunije uklanjanje vode, slična je postupku u talini. Prednost je tog postupka i u antioksidacijskom djelovanju para otapala, a nedostatak u složenosti izdvajanja ostatka otapala iz smole.



Sl. 25. Shema diskontinuirane proizvodnje nezasićenih poliestera u talini. 1 mjerac glikola, 2 šaržni reaktor, 3 uređaj za otapanje smole, 4 kondenzator, 5 hladilo, 6 spremnik izdvojene vode, 7 priključak na vakuum, 8 sredstvo za izmjenu topline

Kontinuirani postupak karakterizira relativno brza reakcija anhidrida s epoksidima (20 minuta). On omogućuje proizvodnju velikih količina nezasićenih poliestera, ali samo određenog tipa i s relativno malim udjelom polifumarata.

Polukontinuirani postupak na osnovi kaskadnih reaktora fleksibilniji je od kontinuiranog postupka zbog mogućnosti proizvodnje različitih tipova smola.

Nezasićeni poliesteri u postupku preradbe otvrdnjuju zbog kopolimerizacije (umrežavanja) s nezasićenim monomerima u kojima su otopljeni. Umrežavanje, odnosno preradba smole, može se provesti pri sobnoj ili pri povišenim temperaturama. Kopolimerizacija poliestera sa stirenom pri povišenim temperaturama (80...150 °C) odvija se u prisutnosti katalizatora, organskih peroksida, s temperaturama raspada 70...100 °C. Za kopolimerizaciju pri sobnoj temperaturi potreban je prikladan sustav inicijator/aktivator, npr. benzil-peroksid/tercijarni amini, ketonski peroksidi i hidroperoksidi/soli kobalta i vanadija. Nastali slobodni peroksidni radikali iniciraju kopolimerizaciju. Za preradbu zanimljive vrijednosti trajanja preradbe, geliranja i konačnog otvrdnjavanja te maksimalne egzotermne temperature ovise o svojstvima smola i dodanih sredstava, posebice o njihovoj reaktivnosti. S obzirom na razlike u prerađljivosti i drugim svojstvima koja određuju njihovu namjenu, poliesterske se smole bez punila, s praškastim punilima ili sa staklenim vlaknima prerađuju različitim postupcima: ručnim ili kontaktnim postupkom, slobodnim ili centrifugalnim lijevom, prskanjem, prešanjem, injekcijskim prešanjem, namatanjem i kontinuiranim laminiranjem.

Upotreba poliestera. Zbog izuzetnih svojstava poliesteri se široko primjenjuju, pretežno kao konstrukcijski materijali u sljedećim područjima:

Građevinarstvo: fasadni elementi, hidroizolacije, valovite ploče, krovni elementi, svjetlarnici, podovi, polimramor, polibeton, montažni objekti, cjevovodi, montažne hladnjače.

Brodogradnja: različite vrste čamaca, plovni objekti za ribarenje i specijalni za istraživanje mora, pregrade i sanitarije, plastificiranje drvenih brodova.

Kemijska industrija: rezervoari za kemikalije i prehrambene proizvode, cijevi i cjevovodi, silosi, uređaji za pročišćavanje vode, uređaji za galvanizaciju, dimnjaci, zaštita betonskih i metalnih uređaja od korozije, lakovi i boje.

Industrija vozila: dijelovi za vozila, karoserije, hladnjače, cisterne, kontejneri, priključna vozila.

Elektroindustrija: kućišta za kabelne glave, kućišta za instrumente, kućišta ormarića i sklopki, izolacija električnih dijelova.

Poljoprivreda: staklenici, silosi za hranu, rezervoari za kapljevite i čvrste proizvode.

Ostalo: transportna ambalaža, kućišta za strojeve, ventilatori, ventilacijske cijevi, različiti konstrukcijski dijelovi.

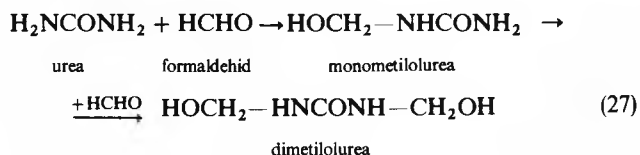
AMINOPLASTI

Aminoplasti su makromolekulni produkti reakcije umrežavanja aminoplastičnih smola u fazi preradbe. Aminoplastične smole kao oligomerni produkti nastaju polikondenzacijom amina i karbonilnih spojeva (aldehida i ketona). Budući da se kao karbonilna komponenta u prvom redu upotrebljava formaldehid, a od niza raspoloživih amina pretežno urea i melamin, to su najrašireniji aminoplasti na osnovi ureaformaldehidnih i melaminformaldehidnih smola; mnogo manje se proizvode anilinformaldehidne smole, dicijandiamidformaldehidne smole itd.

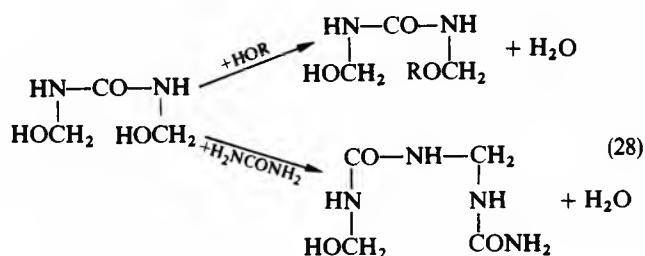
Razvoj i povećanje proizvodnje aminoplastičnih smola bili su uvjetovani širenjem područja primjene (asortimana) smola. Najšira je primjena aminoplastičnih smola kao ljepila i veziva (drvnoprerađivačka industrija), manje se primjenjuju u industriji lakova, premaza, tekstila i papira. Otpornost na djelovanje svjetla, lagano bojenje i postojanost boja pri oblikovanju zahvalna su svojstva aminoplastičnih smola kao materijala za prešanje.

Aminoplasti se proizvode u dva stupnja. Prvi je stupanj sinteza oligomera (aminoplastičnih smola) reakcijom amina s karbonilnim spojem u katalizirajućoj kiselj ili baznoj sredini. Drugi je stupanj umrežavanje smole, a posljedica je toga njeno otvrdnjavanje, tj. nastajanje aminoplasta.

Iako je broj karbonilnih i amino-spojeva relativno velik, mogućnosti njihove primjene za sintezu aminoplastičnih smola su ograničene. U nizu raspoloživih, dovoljno reaktivnih amina tehnički su najdostupniji i najjeftiniji urea i melamin, rjeđe se upotrebljavaju anilin i cijanamid (dicijanamid), a vrlo rijetko ostali amini. Kao karbonilna komponenta najčešće se upotrebljava formaldehid. U specijalnim slučajevima primjenjuju se neki viši aldehidi i ketoni, kojima je mogućnost upotrebe donekle ograničena zbog steričkih smetnji i kemijskih sporednih reakcija (Cannizzarova reakcija, aldoliziranje). Reakcijom amina s karbonilnim spojem nastaju u prvom stupnju metilolni spojevi (mono-, di-, tri-, ...). Tako, npr., reakcijom uree s formaldehidom



nastaju monometilolurea, dimetilolurea itd. Iako bi se reakcija metiloliranja, s obzirom na 4 vodikova atoma raspoloživa za supstituciju, mogla odvijati sve do tetrametiloluree, nastajanje trimetiloluree i tetrametiloluree dokazano je tek indirektno. Metilolne skupine reagiraju dalje s metilolnim skupinama drugih molekula ili s vodikom nukleofilnih skupina NH i NH₂ uz otcjepljivanje vode



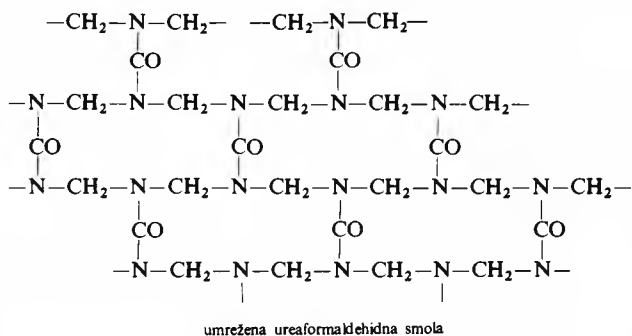
Kondenzacijom se razrastaju lanci do veličina oligomernih molekula (pretkondenzat), koje su zbog manje koncentracije metilolnih skupina mnogo stabilnije od metilolnih spojeva. Zato se nastale smole, za razliku od metilolnih spojeva, mogu skladištiti u obliku otopina. Na navedene reakcije ureidoalkiliranja utječe niz čimbenika: stupanj čistoće sirovine, molarni omjer reaktanata, vrijednost pH, temperatura, trajanje reakcije i inicijator. Kontroliranje uvjeta i time usmjeravanje toka reakcije nije jednostavno. Već mala promjena vrijednosti pH uzrokuje nastajanje različitih produkata. Dok se u baznoj sredini stvara monometilolurea, a u slabo baznoj i u neutralnoj otopini dimetilolurea, u kiseloj sredini nastaje kondenzacija metilolnih spojeva.

Komercijalni postupci proizvodnje aminoplasta jesu diskontinuirani, polukontinuirani i kontinuirani. Najstariji i najrašireniji je diskontinuirani postupak. Praškasta urea i 36...50%-tna vodena otopina formaldehida uvode se u šaržni reaktor od nerđajućeg čelika ili od aluminija (sl. 26) i zagrijavaju do temperature reakcije (40...100 °C). Uspostavlja se potrebna vrijednost pH, a sredina se bazno katalizirane reakcije u trenutku kondenzacije metilolnih spojeva zakiseljava. Reakcija se vodi do željenog kondenzacijskog stupnja koji se ocjenjuje po količini izdvojene vode, te se prekida zaluzivanjem ili hlađenjem otopine. Vodena otopina smole (44%) ugušćuje se otparivanjem otapala do koncentracije ~60% (maksimalno 65%), obrađuje amonijaknom otopinom radi povećanja trajnosti (2...12 mjeseci) i skladišti. Aminoplastična smola može se dostavljati prerađivačima i u obliku praha koji se dobiva raspršivanjem smole.

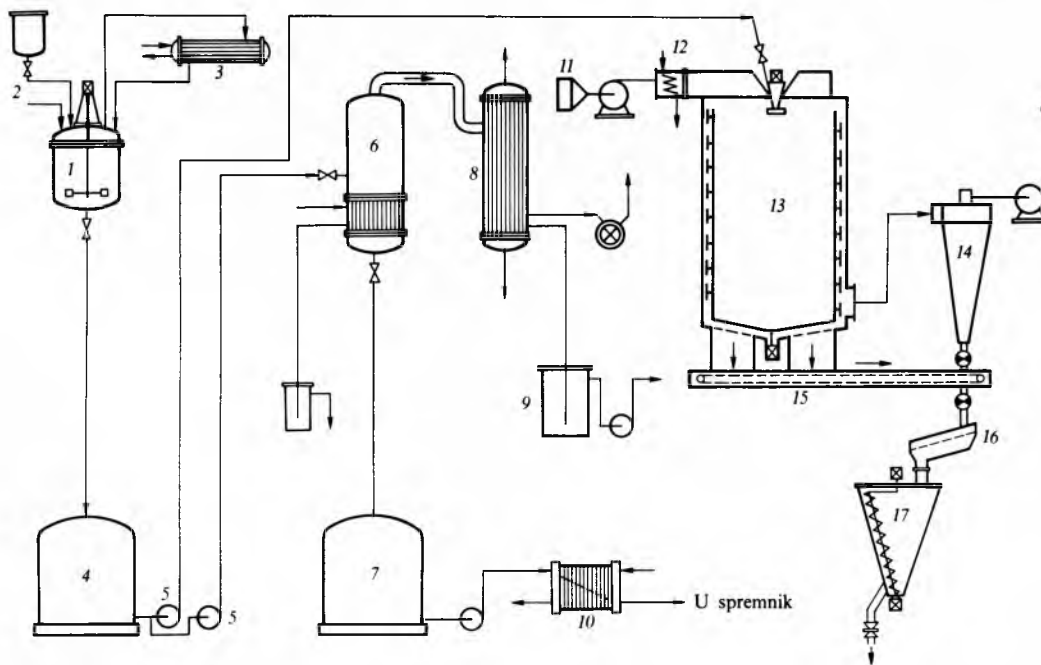
alkoholnom otopinom donekle se razlikuje od opisanog postupka s vodenom otopinom. Nastali kondenzat (~50%-tna otopina smole u butanolu, odnosno butanol/ksilenu) upotrebljava se za lak-boje sušive u peći.

Kontinuirana je proizvodnja ograničena na relativno uski asortiman aminoplastičnih smola, ali su njene prednosti u racionalizaciji proizvodnje i u ravnomjernosti kvalitete smole. Patentirano je mnogo kontinuiranih postupaka proizvodnje aminoplastičnih smola, tako da se u svijetu primjenjuje barem desetak različitih postupaka. Pretežno se u tim postupcima upotrebljavaju cijevni reaktori, rjeđe komore i kaskadni reaktori. Zamjetljiva je viša reakcijska temperatura nego u diskontinuiranom postupku (100–200 °C), te opasnost od inkrustacija u cijevnim reaktorima. Kao i u diskontinuiranom postupku, konačni je proizvod aminoplastična smola u vodenoj ili u alkoholnoj otopini, ili je u obliku praha.

Aminoplastične smole za toplo oblikovanje prerađuju se pretežno prešanjem, rjeđe istiskivanjem. Perspektiva preradbe nazire se u reakcijskom injekcijskom prešanju smola. Visoka temperatura prešanja ($>145^{\circ}\text{C}$), kao i katalizatori, iniciraju umrežavanje linearnih molekula oligomera do umreženih makromolekula otvrdnutog diolomera



Potpuno otvrdnuli aminoplast sadrži još uvijek reaktivnih skupina, što znači da umrežavanje nije provedeno do kraja.



Sl. 26. Shema uređaja za diskontinuiranu proizvodnju aminoplastičnih smola u otopini i u prahu. 1 šaržni reaktor, 2 dovod sirovina, 3 povratno hladilo, 4 međuposuda, 5 pumpe, 6 ugušivač, 7 posuda za gotovu smolu, 8 kondenzator i vakuumska pumpa, 9 posuda za paru, 10 hladilo, 11 puhaljka, 12 grijač zraka, 13 raspršivač, 14 ciklon, 15 vibracijski žlijeb, 16 sito, 17 bunker s miješalicom

Praškasti je proizvod stabilniji i pogodniji za transport nego vodena otopina smole, ali se zbog složenije i skuplje proizvodnje rjeđe susreće. Diskontinuirani proizvodni postupak s

Aminoplastični otpresci su visokog sjaja, boje postojeane na djelovanje svjetla i velike otpornosti prema puzajućim strujama. Zahvaljujući bezbojnosti smole mogu se dobiti otpresci u svim

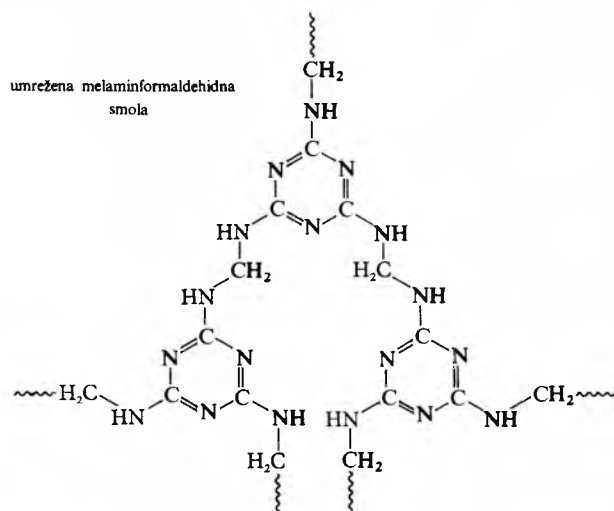
svijetlim bojama postojanim na svjetlo, što predstavlja prednost s obzirom na fenolformaldehidne polimere. Razvoj aminoplasta teži u prvom redu povećanju njihove žilavosti, smanjenju skupljanja i povećanju toplinske postojanosti na višim temperaturama. Razvijaju se i postupci za recikliranje aminoplasta.

Ureaformaldehidne (UF) ili karbamidne smole oligomerni su produkti kondenzacije uree s formaldehidom koji sadrže obično 6 do 8 vezanih molekula uree. Polarnost ureaformaldehidnih smola, svojstvo zajedničko svim aminoplastičnim smolama, omogućuje kvašenje materijala na osnovi celuloze (drva, tekstila, papira) i drugih. Zato se ureaformaldehidne smole u izvornom ili modificiranom obliku, same ili u smjesi s ostalim smolama, primjenjuju kao ljepila i veziva u drvnoprerađivačkoj industriji, za impregnaciju dekorativnog papira, te kao pomoćno sredstvo u površinskoj obradbi tekstila, papira i kože. Adhezivnost eteriziranih ureaformaldehidnih smola uzrok je njihove primjene kao lak-boja i premaza. Smole relativno netopljive u vodi (veći udjel uree) upotrebljavaju se kao komponente u umjetnim gnojivima. Pri preradbi se ureaformaldehidne smole gusto prostorno umrežuju u tvrdi duromerni izradak. Budući da su ureaformaldehidni otpresci zbog prisutnosti metilolnih skupina nedovoljno otporni na djelovanje vode i slabe su toplinske stabilnosti (do 90 °C), to se smole unatoč svome brzom prešanju rijetko upotrebljavaju za prešanje. Ureaformaldehidne smole dijelom se prerađuju različitim postupcima u pogonima ili na samome mjestu u pjene relativno male gustoće (5–15 kg/m³), dobre toplinske i zvučne izolatore.

Radi poboljšanja nekih svojstava ureaformaldehidne smole se miješaju s ostalim smolama: s melaminformaldehidnim smolama poboljšavaju se svojstva smjesa za prešanje i smola za ljepila, te povećava njihova netopljivost u vodi, a miješanje s melaminformaldehidnim i fenolformaldehidnim smolama daje ljepila otporna na djelovanje atmosferilija.

Reakcija ureaformaldehida s alkoholima (butanol) uz dodatak odjeljivala vode (ksilen, toluen) daje smole za lakove. Reakcija je najekonomičnija ako se izvodi prilikom sinteze smole. Reakcija s furfural-alkoholom daje smole, odnosno dodacima ojačane kondenzate posebne čvrstoće, dok se modifikacijom s glikolima poboljšava adhezija smola za pjenaste izolatore. Reakcijom s amonijakom i aminima uklanja se neugodan miris kondenzata po formaldehidu. Modifikacijom smole s emulzijom poli(vinil-acetata) smanjuje se krhkost osušenih ljepila. Reakcija sa sulfitima i bisulfitima daje anionske aktivne smole za ljepila i impregnaciju papira. Kondenzacija uree s drugim aldehydima (izobutiral, krotanal, glioksal) daje smole koje se upotrebljavaju, među ostalim, pri skladištenju dušičnih gnojiva. Poznate su i reakcije formaldehida sa supstituiranim ureama i s tiouream, a proizvodi te reakcije nalaze jedinu primjenu pri obradbi tekstila.

Melaminformaldehidne smole (MF) oligomerni su produkti kondenzacije melamina s formaldehidom koji su sposobni stvarati umreženi polimer



Sličnih su svojstava i primjene ureaformaldehidnim smolama. Pri metiloliranju melamina može se supstituirati čak 6 vodikovih atoma, pa omjer melamin/formaldehid može varirati u širem području nego urea/formaldehid. Melaminformaldehidne smole otvrdnuju u kiselim, neutralnim i u slabo baznim sredinama. Otpresci su, za razliku od ureaformaldehidnih, otporniji na djelovanje vode i veće su toplinske stabilnosti (do 150 °C). Razlika je i u nešto višim temperaturama proizvodnje i preradbe melaminformaldehidnih smola.

Melaminformaldehidne smole modificiraju se, kao i ureaformaldehidne, radi poboljšanja dielektričkih svojstava (povećanje polarnosti), povećanja topljivosti u organskim otapalima i zamjene s drugim komponentama, te poboljšanja svojstava u skladu s higijenskim zahtjevima. Modificiranje se može provesti već prilikom sinteze kopolikondenzacijom urea + melamin + formaldehid (1:1:5) ili melamin + gvanidin + formaldehid. Sintetizirane smole modificiraju se poput ureaformaldehidnih smola: s alkoholima (čak i viševalemtim: glikol, glicerol, trimetilolpropan, pentaeritritol), s aminima, aminokiselinama i sulfitima. Specifična modifikacija melaminformaldehidnih smola jest reakcija s polialkoholima, šećerima, laktamima, nitrilima za poboljšanje svojstava smola za laminiranje.

Anilinformaldehidne smole obuhvaćaju kondenzate formaldehida s aromatskim aminima: anilinom, toluidinom, ksilidom, naftilaminom, fenilendiaminom. Produkti reakcije, već prema uvjetima, jesu plastomeri ili duromerne smole. Čak se i otvrdnuli duromerni kondenzat zagrijavanjem djelomice razmekšava, tako da se prešanje provodi u smjesi s fenolformaldehidnim ili epoksidnim smolama.

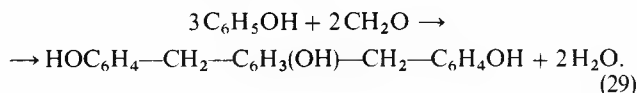
Dicijandiamidformaldehidne smole. Cijanamid i dicijandiamid daju kondenzacijom s formaldehidom oligomerni produkte koji se dodaju drugim smolama (ureaformaldehidnim, melaminformaldehidnim, fenolformaldehidnim i anilinformaldehidnim) radi boljeg fiksiranja boja sa sulfo-skupinama i karboksilnim skupinama. U posljednje doba istiskuju ih melaminformaldehidne smole.

Uretanske smole nastaju reakcijom estera karbaminske kiseline (uretana, H₂NCOOR) s formaldehidom i treba ih razlikovati od poliuretanskih smola izocijanata. Upotrebljavaju se za lakove i kao pomoćni materijal pri obradbi tekstila i papira.

I. Šmit

FENOLFORMALDEHIDNI POLIMERI

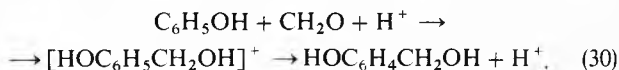
Fenolformaldehidni polimeri (PF) poznati su i pod nazivom fenoplasti, fenolformaldehidne i fenolne smole. Bile su to u primjeni prve umjetne smole i prvi čvrsti polimerni materijali što ih je čovjek sintetizirao. Fenolformaldehidne smole produkti su reakcije fenola i formalehida



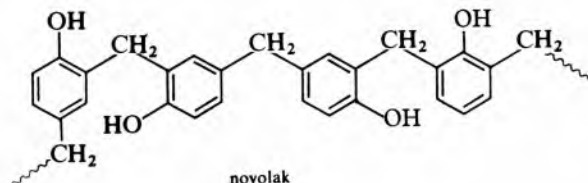
Taj se proces, polikondenzacija, nastavlja zatim s novim molekulama fenola i formaldehida.

Tehnički se proizvodnja fenolformaldehidnih polimera odvija u dva stupnja. Prvo se dobivaju smole relativno male molekularne mase, koje u drugom stupnju zagrijavanjem, ponekad i uz dodatak prikladnih katalizatora, prelaze u duromer, čvrst, netopljiv, i netačljiv polimerni materijal.

Mijenjanjem omjera reaktanata i upotrebom različitih katalizatora može se u prvom stupnju reakcije dobiti jedan od dvaju osnovnih proizvoda, novolak ili rezol. *Novolak* nastaje polikondenzacijom u kiseloj sredini uz višak fenola. Kao kiselinski katalizatori služe oksalna kiselina ili mineralne kiseline (sumporna, solna, fosforna) koje omogućuju početnu reakciju formaldehida s fenolom u položaju para ili orto

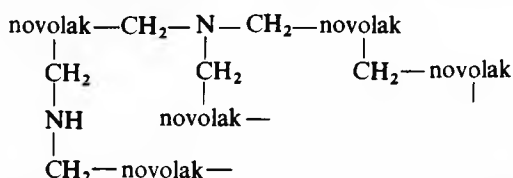


Molekule nastalog supstituiranog fenola (hidroksimetilfenola, metilolfenola) reaktivne su i nestabilne u kiseloj sredini i odmah dalje međusobno reagiraju polikondenzacijom uz izdvajanje vode, pa konačno kao oligomerni proizvod nastaje novolak



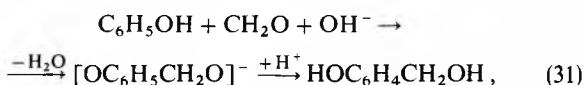
koji obično sadrži dvadesetak benzinskih jezgara. Kako se radi s viškom fenola (empirijski je utvrđeno da najpovoljniji molarni omjer fenola prema formaldehidu iznosi 1:0,75), nema dovoljno formaldehida da bi se makromolekule umrežile posredovanjem metilenskih mostova. Stoga je novolak neumrežena fenolformaldehidna smola male molekularne mase koja se lako prerađuje lijevanjem u kalupe ili otapanjem u organskim otapalima. Zahvaljujući svojoj topljivosti, novolak se upotrebljava u proizvodnji ljepljiva (otopina u alkoholu poznata je kao bakelitni lak) i veziva za lakove i boje.

Novolak ne može otvrdnuti u čvrstu masu samo zagrijavanjem. To se, međutim, može postići zagrijavanjem na 150 °C uz dodatak prikladnih tvari, u prvom redu heksametilentetramina, (CH₂)₆N₄ (8...15%). Pri tom se polikondenzacija nastavlja i pojedine se makromolekule novolaka umrežuju

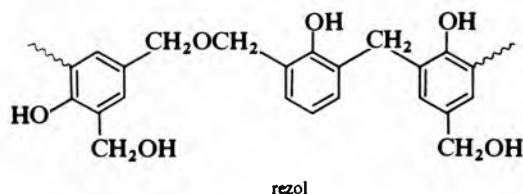


pa smola brzo očvrstne u tvrdi duromer. Smjesa novolaka i heksametilentetramina služi stoga kao osnova nekih masa za prešanje. Slično umreženje novolaka nastaje i dodatkom formaldehida ili trioksana, ali je proizvod slabijih svojstava.

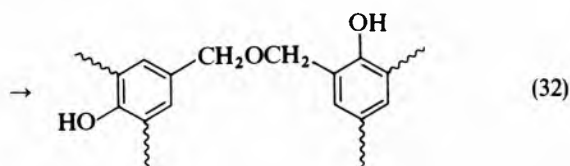
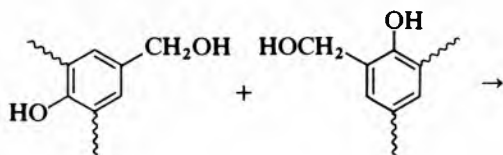
Rezoli su također produkti prvog stupnja proizvodnje fenolformaldehidnih smola. Za razliku od novolaka, oni nastaju u alkalnoj sredini uz višak formaldehida, a kao katalizatori djeluju alkalijski hidroksidi i soli, ili amonijak. U početku reakcije nastaju molekule supstituiranog fenola



koje zbog viška formaldehida mogu biti supstituirane i s više od jedne hidroksimetilne (—CH₂OH) grupe. Osim toga, te su grupe u alkalnoj sredini mnogo stabilnije, pa će nastavljanjem polikondenzacije, slično kao i pri sintezi novolaka, nastati makromolekule rezola sa slobodnim hidroksimetilnim grupama

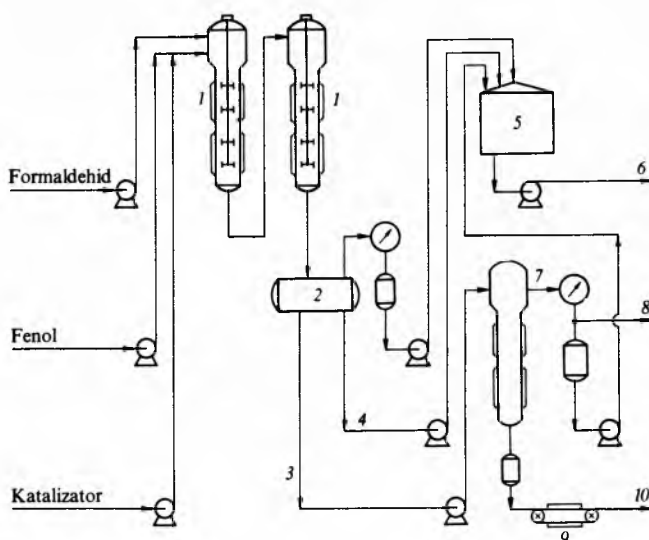


Kao polučvrsta ili tekuća smola rezol se upravo zbog tih slobodnih hidroksimetilnih grupa može nepovratno umrežiti u čvrsti polimer samo zagrijavanjem do 130 °C, bez dodataka katalizatora i drugih tvari. Pri tom se pojedine makromolekule rezola povezuju stvaranjem dimetileterskih mostova



koji daljim zagrijavanjem mogu otpuštati formaldehid i prijeći u metilenske mostove.

Industrijski se novolak ili rezol proizvodi u autoklavnom reaktoru opremljenom povratnim hladilom i opremom za vakuumsku destilaciju. Reaktor je izrađen od željeza, nerđajućeg čelika, bakra ili nikla. Ako se zahtijeva da proizvod bude nebojen, kao npr. novolak, tada se proces mora provoditi u autoklavima od čelika ili nikla. Tok reakcije kontrolira se mjerenjem neproreagiralog formaldehida ili viskoznosti mase. Novolak se proizvodi postupnim dodavanjem 37%-tne vodene otopine formaldehida fenolu u kojemu je otopljen katalizator (sl. 27). Dodavanje traje kontinuirano nekoliko sati na temperaturi 90...100 °C. Reakcija je egzotermna, a kondenzacijski se produkt izdvaja kao zasebna faza. Nakon što je proreagirao

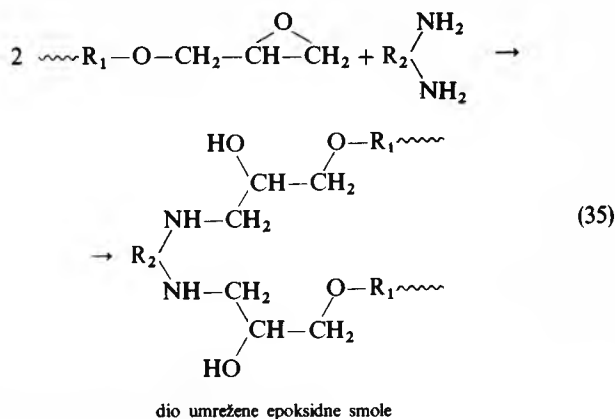


Sl. 27. Shema industrijske proizvodnje novolaka. 1 reaktori, 2 odjeljivanje faza, 3 sloj smole, 4 vodeni sloj, 5 kolektor, 6 priključak na sekciju za čišćenje, 7 destilacijska kolona, 8 priključak na vakuum, 9 hlađenje, 10 izlaz čvrstog polimera

sav formaldehid, tj. oko 1 sat nakon završetka njegova dodavanja, reakcijska se smjesa postupno zagrijava tako da se destilacijom ukloni veći dio vode i fenola, a zatim se destilacija nastavlja zagrijavanjem na 160 °C uz vakuum. Zaostala smjesa fenola i vode ekstrahira se više puta benzenom. Čitav proces traje oko 8 sati. Nakon hlađenja čvrsta se smola melje u fini prah, miješa sa sredstvom za umrežavanje i dodaju se punila kao što su drveno brašno, stearati za olakšanje prerađbe i pigmenti. Takva se smjesa prerađuje lijevanjem u podesne kalupe. Slično se proizvodi i rezol, ali se reakcija odvija na 70 °C, nakon 2 sata masa se neutralizira do pH 6...7, a zatim se vakuumskom destilacijom uklanja voda.

Svojstva i primjena. Fenolformaldehidni polimeri su jeftini polimerni materijali, dobre dimenzijske stabilnosti, te otporni na povišenim temperaturama. Uobičajeno se prerađuju lijevanjem u materijale za opću namjenu, povećane toplinske otpornosti, povećane udarne žilavosti i poboljšanih električnih izolacijskih svojstava. Materijali opće namjene sadrže kao punilo najčešće drveno brašno i služe za izradbu dijelova telefona, upravljača za vozila i slično, a mnogo se upotrebljavaju i kao veziva u proizvodnji panel-ploča i iverica. Povećana čvrstoća i udarna žilavost postiže se ako se kao punilo upotrijebe tekstilna vlakna. Takvi polimeri služe za izradbu strojnih dijelova, različitih uređaja i kućanskih aparata. Fenolformaldehidni

relativno male molekularne mase. Da bi im se molekularna masa povećala, da bi otvrdnule i poprimile i druga uporabna svojstva, potrebno ih je dalje polimerizirati i umrežiti. Kao reagensi za umrežavanje i otvrdnjavanje služe mnogi monomeri i polimeri s aktivnim vodikovim atomima kao što su amini, alkoholi, fenoli, karboksilne kiseline i merkaptani, zatim anhidridi karboksilnih kiselina, a reakcija može biti katalizirana i Lewisovim kiselinama ili tercijarnim aminima. Umrežavanje se postiže povezivanjem lančanih oligomolekula neumreženih smola preko slobodnih funkcionalnih (epoksidnih i hidroksilnih) skupina pomoću reagensa za umrežavanje, npr. pomoću amina



Epoksidne skupine su pri tom osobito važne, pa uspješnost umrežavanja ovisi u prvom redu o njihovoj reaktivnosti, tj. o mjestu u molekuli i o konfiguraciji. Temperatura umrežavanja ovisi o izboru reagensa. S aminima se ponekad može raditi i na sobnoj temperaturi, no većina reagensa zahtijeva povišene temperature (80–200 °C). Za vrijeme umrežavanja epoksidnih smola može se stvoriti i jaka mehanička veza tih smola s drugim materijalima, npr. s metalima, što je osnova njihove primjene kao izvrsnih ljepila.

Epoksidne smole umrežuju se preko svojih hidroksilnih skupina pomoću amina, poliizocijanata ili fenolformaldehidnih smola. Njihove se hidroksilne skupine također lako esterificiraju masnim kiselinama, pa se dobiva proizvod otporan prema alkalijama, koji pretežno služi za zaštitno prevlačenje metala.

Prije umrežavanja dodaju se epoksidnim smolama i različita sredstva za modifikaciju njihovih svojstava: za smanjenje viskoznosti, za poboljšanje fleksibilnosti, zatim anorganska punila, staklena vlakna, metalni prah, razrjeđivači, plastifikatori, pigmenti itd.

Svojstva i primjena. Umrežene epoksidne smole imaju dobru postojanost oblika, tvrdoću i dobra električna izolacijska svojstva (tabl. 14). Vrlo dobro prijanjaju uz većinu tehničkih materijala, a pri tom na metale ne djeluju korozivno. Ističu se postojanošću prema toplini i atmosferskim utjecajima, vodi, kiselinama i lužinama, uljima i otapalima. Prerađivati se mogu mnoštvom postupaka, pod tlakom ili bez povišenog tlaka, kontinuirano ili diskontinuirano. Posebna je odlika epoksidnih

smola što im se za vrijeme umrežavanja ne mijenja gustoća i što zadržavaju svoje dimenzije.

Epoksidne smole najviše se primjenjuju za antikorozivnu zaštitu i prevlačenje metala u automobilskoj industriji, električnoj i elektroindustriji, te u prehrambenoj industriji za unutrašnju zaštitu limene ambalaže. U kemijskoj industriji služe za prevlačenje spremnika, cjevovoda i ostale opreme, te za zaštitu predmeta i uređaja izloženih utjecaju morske vode. Visokomolekularne fenoksidne smole stvaraju vrlo postojeane, kompaktne zaštitne lakove nanošenjem iz otopine, bez naknadnog umrežavanja. Služe za prevlačenje žica i kao podloga za nanošenje boje na metalne predmete, a dodatkom urea-formaldehidnih smola dobivaju se lakovi sušivi u peći.

Epoksidne smole služe i kao visokokvalitetna ljepila jer posjeduju veliku adhezivnost za metale, staklo, keramiku, drvo, beton, papir, tkanine, gumu i sl. Zato se upotrebljavaju i kao vezivni materijal u građevinarstvu, kao podne zaštite, kao vezivo za dobivanje umjetnog mramora itd.

Laminirane epoksidne smole dobivaju se kombiniranjem s mnogim vlaknatim materijalima kao što je stakleno vlakno, azbest i neka sintetska vlakna. Takvi su laminati izvrsnih svojstava. Njihova vlačna čvrstoća približuje se po vrijednosti vlačnoj čvrstoći metala, a omjer vlačne čvrstoće i mase čak je povoljniji od metala. Stoga se laminirane epoksidne smole primjenjuju u prvom redu kao konstrukcijski materijal u avionskoj industriji, zatim za dijelove aparata u kemijskoj industriji i za cjevovode i uređaje u prehrambenoj industriji. Bromirane epoksidne smole smanjene gorivosti i laminirane staklenim vlaknima, uz brzo umrežavalo kao što je dicijandiamid, služe kao podloga za dobivanje električnih tiskanih krugova. U posljednje se vrijeme mnogo proizvode višeslojni laminati.

Epoksidne smole proizvode mnogi proizvođači u svijetu, a zbog svoje višestruke upotrebe u mnogim područjima pojavljuju se na tržištu pod različitim trgovačkim imenima. Tako je, npr., araldit, proizvod tvornice Ciba-Geigy, vrlo poznata smola koja se upotrebljava kao visokokvalitetno ljepilo za povezivanje i većih metalnih dijelova.

Prema statističkim podacima u Evropi se od ukupne proizvodnje epoksidnih smola 55% troši za zaštitno prevlačenje metala, 20% u elektroindustriji, 14% u građevinarstvu, dok za laminate, veziva, ljepila i ostalo ostaje 11% proizvodnje.

POLIURETANI

Poliuretani (PUR) su sintetski polimeri koji u glavnim lancima makromolekula sadrže karakteristične uretanske skupine ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$). Tim su skupinama najčešće povezani drugi veliki polimerni dijelovi makromolekule kao što su, npr., poliesterski ili polieterski strukturni dijelovi.

Poliuretani čine veliku skupinu polimernih materijala. Njihove makromolekule mogu biti linearne, granate ili umrežene, a kao polazne sirovine može služiti mnoštvo različitih spojeva. Zbog toga se mogu proizvesti mnogi tipovi poliuretana vrlo različitih svojstava, po čemu se poliuretani posebno ističu među ostalim vrstama sintetskih polimera. Tako poliuretani mogu biti pjenasti (spužvasti, ekspandirani) ili kompaktni, elastični, savitljivi, kruti, tvrdi i hrapavi, ili pak meki i gipki, mogu imati karakteristike čvrstih tehničkih materijala, gume, vlakana, površinskih zaštitnih slojeva ili ljepila. U ovom se članku opisuju poliuretani koji se svrstavaju u skupinu konstrukcijskih materijala. Ostale vrste poliuretanskih proizvoda opisane su u drugim člancima ove enciklopedije. O poliuretanskom kaučuku v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 751; o poliuretanskim vlaknima v. *Vlakna*; o poliuretanskim vezivima za boje i lakove v. *Lakovi i boje*, TE 7, str. 447; o poliuretanskim ljepilima v. *Ljepila*, TE 7, str. 586.

Poliuretani se općenito dobivaju stupnjevitom polimerizacijom, i to reakcijom adicije na dvostruku vezu. Monomerni reaktanti s dvostrukom vezom jesu poliizocijanati, na koje se adiraju spojevi s više hidroksičnih grupa u molekuli (polioli, polialkoholi). U jednostavnom slučaju to su diizocijanati i divalentni alkoholi (dioli)

Tablica 14
FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA EPOKSIDNIH SMOLA
(bez punila)

Svojstvo		Epoksidna smola	
		dobivena lijevanjem	dobivena prešanjem
Gustoća	g/cm ³	1,1–1,3	1,7–1,9
Vlačna čvrstoća	N/mm ²	70–100	55–70
Produljenje pri raskidu	%	5	15
Tlačna čvrstoća	N/mm ²	130	—
Zarezna udarna žilavost (Izod)	J/m	5	30–100
Modul elastičnosti	N/mm ²	3 500	—
Koeficijent toplinskog rastezanja	K ⁻¹	6,5 · 10 ⁻⁵	—

molekulnom masom. Ako se ti poliolli kombiniraju s niskomolekulnim glikolima ili aminima, dobit će se polusavitljive pjene. Tvrde će pjene nastati primjenom veoma razgranatih poliola kao što su niskomolekulni polieteri na osnovi sorbitola, šećera i sl.

S obzirom na kompaktnost svoje površine razlikuju se poliuretanske pjene proizvedene uobičajenim postupcima, kojima površina nije kompaktna, i tzv. integralne poliuretanske pjene, koje su posebnim postupkom proizvedene tako da su šupljikave u svojoj unutrašnjosti, ali im je površina kompaktna i nepropusna.

Meke poliuretanske pjene izrađuju se kao veliki blokovi ili kao komadi određenih oblika. Obje se vrste mogu reverzibilno preoblikovati. Kako se polimerizira u prisutnosti vode, polimerni materijal sadrži otvoreni tip ćelija i stoga je propustan za zrak.

Blokovi meke poliuretanske pjene proizvode se kontinuirano na velikim strojevima s pokretnim trakama. Pri tom se mogu dobiti blokovi širine do 220 cm, visine do 120 cm, dok im duljina nije ograničena, ali je obično do 10 m (kratki blokovi) ili do 120 m (dugi blokovi). Mehanička svojstva meke poliuretanske pjene (tabl. 15) ovise o upotrijebljenim sirovinama i proizvodnoj recepturi. Gustoća joj obično iznosi $20\text{--}40\text{ kg/m}^3$, ali se u posebne svrhe proizvodi i vrlo laka (12 kg/m^3) ili teška (do 130 kg/m^3) pjena. Meka poliuretanska pjena stabilna je u temperaturnom području od -40°C do $+80^\circ\text{C}$, relativno je postojana prema utjecaju kiselina, baza i organskih otapala, a fiziološki nije škodljiva, pa je dozvoljen kontakt s hranom (npr. pri pakiranju voća).

Tablica 15
SVOJSTVA MEKE POLIURETANSKE PJENE (u blokovima)

Vlačna čvrstoća	N/mm ²	1,6...2,2 (na osnovi poliesteru) 1...1,8 (na osnovi polieteru)
Produljenje pri raskidu	%	100...400
Toplinska provodnost*	W K ⁻¹ cm ⁻¹	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Temperatura stalne upotrebe	°C	-40...+80

*Za gustoću $20\text{--}70\text{ kg/m}^3$.

Blokovi meke poliuretanske pjene režu se cirkularnim noževima ili usijanom žicom, a mogu se obrađivati i glodanjem. Zatim se po potrebi impregniraju, komprimiraju, lijepe ili kaširaju da bi se dobili komadi željenog oblika za konačnu upotrebu.

Primjena meke poliuretanske pjene vrlo je velika. Tako se u industriji namještaja upotrebljava kao punilo svih vrsta mekih sjedala i naslonjača. Pjena je vrlo pogodan materijal za madrace, posebno u bolnicama radi pranja i dezinfekcije. U automobilske industrije od meke poliuretanske pjene izrađuju se sjedala, a u tekstilnoj se industriji pjena laminira s tekstilom i služi kao odlična toplinska izolacija u kaputima, vjetrovkama i vrećama za spavanje. U kućanstvu vrlo se mnogo upotrebljavaju upojne krpe i spužve od poliuretanske pjene. Dobro je poznata i njena upotreba kao materijala za pakiranje, za toplinsku i zvučnu izolaciju, kao punila različitih filtara itd.

Komadi određenih oblika od meke poliuretanske pjene proizvode se tada kad im je oblik tako kompliciran da se ne mogu izrezati iz blokova, ili kad je potrebno da takvi komadi sadrže uklopljene metalne dijelove kao konstrukcijsko pojačanje. Takvi se komadi mogu oblikovati samo u kalupima u koje se doziraju reakcijske komponente i u kojima se tada odvija polimerizacija uz stvaranje pjenastog poliuretana. Uobičajeno se primjenjuje jednostepeni postupak lijevanjem, tzv. RIM (Reaction Injection Molding), u kojemu se veće količine vrlo reaktivnih monomernih sirovina brzo doziraju i miješaju, reakcijska se smjesa injektira u kalupe i brzo otvrdnjenje. Može se, međutim, raditi i tako da se uzima već priređeni, niskomolekulni i neumreženi polimer (pretpolimer), koji se zatim

dalje polimerizira do željene molekularne mase i stupnja umreženosti.

Komadi mogu biti izrađeni od tzv. vruće ili od hladne pjene. Sirovine za vruće pjene jesu trifunkcionalni polieteri (molekulnih masa $3\,000\text{--}5\,000$) i toluen-diizocijanati, a za hladne pjene polieteri većih molekulnih masa ($5\,000\text{--}6\,000$) i povećane reaktivnosti, te izocijanati s više od dvije izocijanatne skupine. Zbog razlika u reaktivnosti polaznih komponenata procesi polimerizacije vruće i hladne pjene također se razlikuju. Za vruće pjene potrebno je reakcijsku smjesu u kalupima zagrijavati, a reakcijski ciklus traje do 25 minuta, dok hladne pjene nastaju u kraćem vremenu (4...8 minuta) i bez zagrijavanja.

Komadi određenih oblika od vruće ili od hladne poliuretanske pjene razlikuju se međusobno i po svojim svojstvima. Gustoća je vrućih pjena manja nego hladnih (35 kg/m^3 prema 45 kg/m^3 za hladne pjene), dok hladne pjene pokazuju veću elastičnost i otpornost prema gorenju.

Vruće i hladne poliuretanske pjene upotrebljavaju se kao materijal za izradbu mekih dijelova svih vrsta sjedala i naslonjača. To su u prvom redu sjedala za vozila (automobilska i avionska sjedala, sjedala u vlakovima, sjedala za industrijska vozila, motorkotače i bicikle), zatim sjedalice, klupe i garniture u industriji namještaja za poslovne prostorije. Osim toga te se pjene u manjem opsegu upotrebljavaju kao podloga na tepisima i otiračima, u filtrima i sl.

Polusavitljive poliuretanske pjene proizvode se reakcijom diizocijanata s polioliima u prisutnosti niskomolekulnih glikola ili amina, koji pridonose djelomičnom umrežavanju. Takve se pjene također upotrebljavaju za izradbu komada određenih oblika. Radi se, dakle, u kalupima, obično od lijevanog aluminijskog, koji moraju izdržati tlakove od $0,2\text{--}0,3\text{ MPa}$. Gustoća polusavitljivih pjena iznosi $100\text{--}200\text{ kg/m}^3$.

U usporedbi s mekim poliuretanskim pjenama, polusavitljive pjene manje su elastične i teže se zbijaju, što im u mehaničkom pogledu daje izvrsna prigušna svojstva. Zbog tih se svojstava oblikovani komadi od takvih pjena najviše upotrebljavaju za oblaganje unutrašnjosti vozila, jer prilikom prometne nesreće ublažuju udarce putnika u komandnu ploču, u dijelove armature, vrata itd.

Tvrde poliuretanske pjene dobivaju se polimerizacijom u prisutnosti nekih od klorfluoralkana (najčešće monofluortriklorometana, CFCI_3). Te tvari za vrijeme polimerizacije isparuju, ali ostaju uklopljene u nastalom polimernom materijalu, stvarajući pjenastu strukturu sa zatvorenim ćelijama. Samo rijetko i u specijalne svrhe proizvode se i tvrde pjene s otvorenim ćelijama uobičajenim djelovanjem vode na slobodne izocijanatne grupe polimera. Tvrde pjene mogu se obrađivati alatima za obradbu drveta ili se lijevaju u kalupe.

Mehanička svojstva tvrdih poliuretanskih pjena ovise u prvom redu o njihovoj gustoći, koja može biti u širokim granicama ($10\text{--}300\text{ kg/m}^3$). Osnovno je svojstvo tvrdih poliuretanskih pjena njihova sposobnost toplinske izolacije, pa se taj polimerni materijal smatra u tom pogledu najboljim poznatim izolatorom. U praksi se može upotrebljavati u velikom temperaturnom području od -200°C do $+130^\circ\text{C}$, a kraće vrijeme i na višim temperaturama. Osim toga, ističe se otpornošću prema razrijeđenim kiselinama i alkalijama, postojan je i fiziološki neopasan.

Tvrde poliuretanske pjene vrlo se mnogo upotrebljavaju kao izolatori, posebno za izolaciju hladnih spremnika. U kućanstvu se tim materijalom izoliraju hladnjaci, aparati za duboko smrzavanje i spremnici za toplu vodu, u građevinarstvu služi za izradbu laminiranih ploča (sloj pjene između aluminijskih, čeličnih ili sadrenih ploča), za fasadne elemente, izolaciju krovova i pregradne stijene te za popunjavanje zidova u ugrađenim instalacijama. U procesnoj industriji tvrde poliuretanske pjene služe za izolaciju velikih spremnika, tankova, cjevovoda i hladionika, a važna je i njihova upotreba za izolaciju hladnih spremnika na vozilima, tj. na kamionskim hladnjačama i željezničkim vagonima.

Pjene s integralnom oblogom takve su poliuretanske pjene koje su u svojoj unutrašnjosti celularne strukture, dok im je površinski dio kompaktan i tvrd. Proizvode se lijevanjem re-

akcijske smjese, koja kao pjenila sadrži otapala niska vrelišta, u zatvorene kalupe koji se ne zagrijavaju. Zbog toga dijelovi smjese uz hladne stijenke kalupa ne ekspandiraju, već se na tim mjestima stvara obloga (tzv. integralna obloga).

Poliuretanske pjene s integralnom oblogom također mogu biti meke, savitljive ili tvrde. Savitljive pjene s integralnom oblogom upotrebljavaju se mnogo u automobilske industriji za oblaganje unutrašnjosti vozila, a mnogo se primjenjuju i u obućarskoj industriji kao materijal za izradbu potplata za cipele i čizme, posebno za sportsku obuću.

Tablica 16
SVOJSTVA TVRDE POLIURETANSKE PJENE
S INTEGRALNOM OBLOMOM*

Vlačna čvrstoća	N/mm ²	16...22
Produljenje pri raskidu	%	7...12
Tlačna čvrstoća	N/mm ²	18
Udarana žilavost	J/m ²	1,4
Modul elastičnosti	N/mm ²	1000
Toplinska provodnost	WK ⁻¹ cm ⁻¹	7 · 10 ⁻⁴
Temperatura postojanosti oblika	°C	80...120

*Gustoća 600 kg/m³.

Tvrde pjene s integralnom oblogom mogu po svojim svojstvima (tabl. 16) konkurirati mnogim drugim konstrukcijskim materijalima. Stoga se upotrebljavaju za izradbu prozorskih okvira, namještaja, kućišta za televizore, za velike uredske aparate i računala, u izradbi sanitarne i sportske opreme.

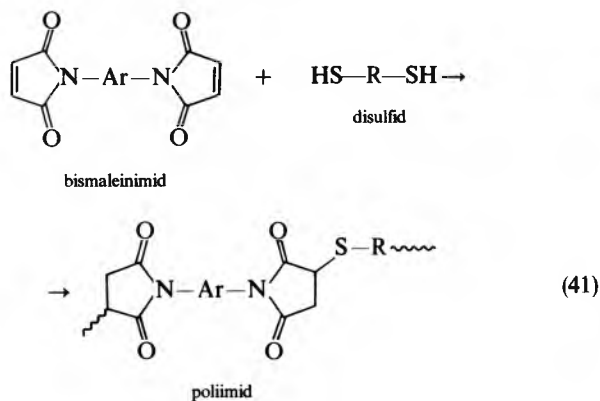
Z. Janović

POLIIMIDI

Poliimidi (PI) su polimeri koji sadrže karakterističnu skupinu $-\text{CO}-\text{NR}-\text{CO}-$. U tehnički važnim poliimidima ta je skupina vezana ciklički, a dušik imidne skupine uglavnom je uvijek izravno povezan s aromatskim prstenom.

Poliimidi se mogu sintetizirati dvojako. Razlike se temelje na porijeklu i načinu ugradnje imidne skupine u makromolekulu polimera, što kasnije znatno utječe na njegovu prerađljivost. Prema jednom se postupku poliimidi sintetiziraju tako da se polazi od monomera koji već sadrži imidnu skupinu, dok se prema drugom postupku imidna skupina stvara za vrijeme procesa poliacije, odnosno polikondenzacije.

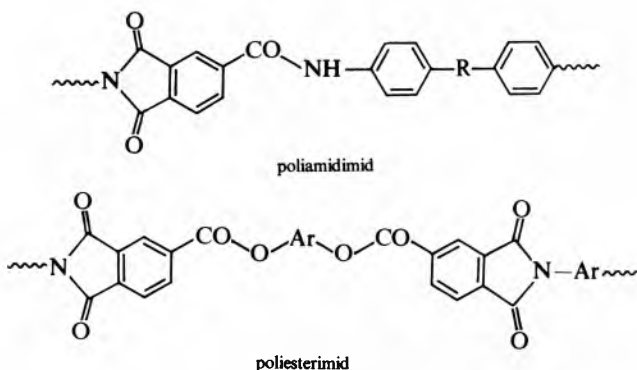
Kao monomeri za sintezu poliimida prema prvom postupku služe spojevi koji osim imidne skupine sadrže i reaktivne više-struke veze, posredovanjem kojih se za vrijeme polimerizacije umrežuju. Takvi su monomeri, npr., bismaleinimidi, koji se mogu umrežiti reakcijom s različitim spojevima kao što su disulfidi, diamini, dialdoksimi i sl.



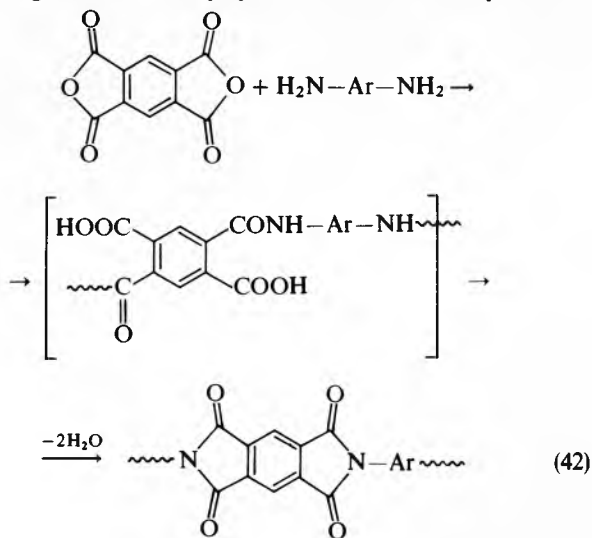
U bismaleinimidima koji reagiraju prema toj reakciji skupina Ar (aril) može biti $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ili $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-$, a svaka od njih vezana je samo u para-položaju.

U poliimidima koji su sintetizirani prema drugoj spomenutoj metodi, tj. tako da se imidna skupina stvara za vrijeme poli-

merizacije, imidna je skupina uvijek ciklički vezana uz benzensku jezgru. Iako s istom benzenskom jezgrom mogu biti povezane dvije imidne skupine, obično su one razdvojene kao u poliamidimidima ili u poliesterimidima

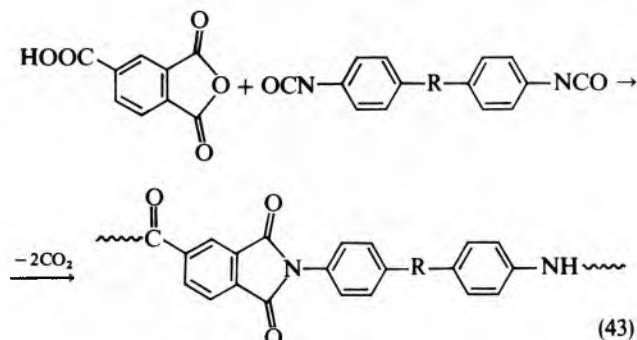


Sinteza se može provesti na više načina. Uobičajena sinteza poliimida polazi od anhidrida piromelitimne kiseline i diamina. U prvom stupnju reakcije nastaju oligomerne poliamid-kiseline, a u drugome se uz odvajanje vode zatvara imidni prsten



Isti se poliimid dobiva i reakcijom dianhidrida s esterima arilkarbaminskih kiselina.

Druga mogućnost sinteze poliimida uz istodobno nastajanje imidne skupine jest reakcija anhidrida s diizocijanatima. Tako, npr., reagira anhidrid trimelitimne kiseline



Poliimidi pokazuju izvanrednu termičku stabilnost do 300 °C, a u inertnoj atmosferi mogu kraće vrijeme izdržati i temperature do 500 °C. Mehanička svojstva poliimida također su dobra (tabl. 17). Njihova je puzavost malena, ali nisu posebno žilavi i otporni prema zarezivanju. Kemijska su svojstva poliimida osrednja. Većina poliimida ne otapa se u uobičajenim i halogeniranim organskim otapalima. Međutim, poliimidi su osjetljivi prema hidrolizi, posebno prema djelovanju baza. Upijaju prilične količine vode, što loše utječe na neka njihova mehanička

svojstva. Pod djelovanjem ultraljubičastog zračenja ubrzo postaju krhki, pa zbog toga nisu toliko prikladni za vanjsku upotrebu.

Tablica 17

FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA DUROMERNIH POLIIMIDA

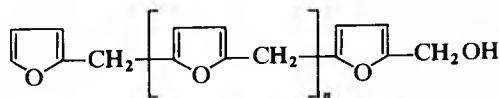
Svojstvo		Poliimid	
		s ranije stvorenom imidnom skupinom	s imidnom skupinom stvorenom za vrijeme polimerizacije
Gustoća	g/cm ³	1,43	1,33
Tlačna čvrstoća	N/mm ²	280	260
Zarezna udarna žilavost (Izod)	J/m	3,6	—
Koeficijent toplinskog rastezanja	K ⁻¹	6 · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁵
Temperatura postojanosti oblika	°C	350	—

Preradljivost poliimida ovisi o pojedinom tipu i o postupku kojim je sintetiziran. Najlakše se prerađuju plastomerni poliimidi dobiveni reakcijom dianhidrida s diizocijanatom. Od njih se dobivaju negoriva vlakna otporna prema visokim temperaturama koja se upotrebljavaju za izradbu zaštitnih odijela, specijalnih filtera i sl. Injekcijskim prešanjem relativno se lako prerađuju i poliimidi nastali od monomera s već postojećom imidnom skupinom. Poliimidi u kojima se imidna skupina stvara za vrijeme polimerizacije imaju svojstva duromera, pa se prerađuju kao mase za prešanje. Najviše se upotrebljavaju za izradbu brtvi, sjedala zapornika ventila, blazinica ležaja, okvira za svitke, stapnih prstena, pločastih kočnica i sl.

Mehanička i uporabna svojstva poliimida bitno se poboljšavaju pojačanjem staklenim vlaknima ili grafitom. Posebno se pri tom smanjuje koeficijent rastezanja i već ionako mala puzavost, a povećava se savojna čvrstoća. Tako ojačani poliimidi primjenjuju se u elektroindustriji, elektronici i aerotehnici za izolacijske ploče, zaštitne stijenke protiv vatre, utikače i utorske klinove, zatim za izradbu tiskanih krugova, sastavnih dijelova reaktivnih pogonskih uređaja itd.

FURANSKE MOLE

Pod furanskim smolama razumiju se polimeri koji u svojim makromolekulama sadrže furanski prsten. Kao monomer upotrebljava se furfural-alkohol, pa se njegovom polimerizacijom dobiva homopolimer



Mogu se, međutim, kao dodaci primiješati i drugi prikladni spojevi, kao što su furfural, formaldehid, neki ketoni i fenoli, pa se dobiju različiti kopolimeri.

Tehnički se furanske smole pripravljaју kiselokataliziranom polikondenzacijom navedenih komponenta uz izdvajanje molekula vode. Polikondenzacija furfural-alkohola veoma je egzotermna reakcija. Stoga se reakcijska smjesa mora hladiti izvana ili cirkulacijom otapala, a po potrebi se može i naglo prekinuti brzom neutralizacijom katalizatora.

Furanske smole s linearnim makromolekulama viskozne su tekućine tamnosmeđe ili crne boje, topljive u mnogim otapalima, kao alkoholima, acetonu, esterima i aromatskih ugljikovodicima. Linearne se furanske smole mogu umrežiti u polimerni materijal vrlo dobrih svojstava. Mehanizam umreženja nije posve jasan, ali mu pogoduju viša temperatura i veća kiselost katalizatora.

Furanske smole upotrebljavaju se kao vezivo u različite tehničke svrhe. Najviše se primjenjuju u metalurgiji kao vezivo za pijesak prilikom pripreme kalupa za lijevanje metala (v. *Ljevarstvo*, TE 7, str. 609). Dobre su strane takvih kalupa što im je oblik postojan, pijesak se nakon lijevanja lako odstrani

i može se ponovno upotrijebiti, a lijevani se predmeti lako čiste. Za dobar pješčani kalup dovoljan je maseni udjel od 1,5–2% furanske smole kao veziva.

Umrežene furanske smole ojačane staklenim vlaknima vrlo su postojane prema toplini, vatri i korozijskom djelovanju. Služe za izradbu reakcijskih posuda, spremnika, cjevovoda i sl. Kitovi na temelju furanskih smola otporni su prema mnogim reagensima, pa se njima oblaže unutrašnjost različitih reakcijskih uređaja. Osim toga, furanske se smole upotrebljavaju u proizvodnji ljepila koja vežu na niskim temperaturama.

D. Štefanović

PROIZVODNJA I POTROŠNJA POLIPLASTA U SVIJETU I U JUGOSLAVIJI

Svjetska proizvodnja i potrošnja poliplasta. Proizvodnja je poliplasta među najvažnijim djelatnostima kemijske industrije. U poslijeratnom razdoblju dinamika porasta proizvodnje poliplasta u svijetu nadilazi sve druge sektore svjetske kemijske industrije, pa i ostalih industrijskih grana. Do prve svjetske energetske krize 1973. godine proizvodnja se poliplasta svakih pet godina približno udvostručavala. U razdoblju od 1950. do 1973. ostvarena je stopa porasta od 16,5% godišnje. Nakon 1973. porast se proizvodnje usporava, da bi nakon druge energetske krize 1979. i pojave recesije u najrazvijenijim industrijskim zemljama nastala stagnacija u proizvodnji i potrošnji poliplasta (tabl. 18). Udio najrazvijenijih zemalja svijeta (SAD, Japan, SR Njemačka, Italija, Francuska, Kanada) u ukupnoj proizvodnji iznosi više od 75%. S porastom svjetske proizvodnje poliplasta promijenila se i njena struktura, pa se

Tablica 18

SVJETSKA PROIZVODNJA I POTROŠNJA POLIPLASTA

Godina	Proizvodnja 10 ³ t	Potrošnja po stanovniku kg
1950.	1 300	0,52
1955.	3 300	1,21
1960.	7 050	2,36
1965.	14 800	4,50
1970.	30 000	8,17
1973.	43 600	11,30
1975.	38 000	9,18
1979.	52 000	11,95
1980.	49 000	11,05
1982.	50 000	10,92

Tablica 19

PROIZVODNJA I POTROŠNJA POLIPLASTA U POJEDINIM ZEMLJAMA (1982)

Zemlja	Proizvodnja 10 ³ t	Potrošnja po stanovniku kg
SAD	16 200	74,0
Japan	7 135	53,0
SR Njemačka	6 274	94,4
Francuska	3 124	46,4
Italija	2 400	45,2
Velika Britanija	2 185	39,7
Kanada	1 293	60,6
Kina	1 200	1,3
Španjolska	1 180	29,1
Republika Koreja	800	31,0
Belgija	502	52,0
Švedska	487	80,3
Austrija	454	69,4
Jugoslavija	451	23,2
Finska	396	118,5

udio glavnih plastomera (poliolefina, polistirena i poli(vinil-klorida) povećao od 54% u 1963. na više od 70% krajem sedamdesetih godina.

Porast proizvodnje i potrošnje poliplasta u svijetu bio je potaknut općim privrednim razvojem petrokemijske industrije, koja je u uvjetima jeftinih sirovina i energije omogućila stalno snižavanje cijena poliplasta. Međutim, nakon spomenutih energetskih kriza drastično raste cijena poliplasta, što uz ostale čimbenike djeluje stagnantno na dalji porast proizvodnje i potrošnje.

Najveći su proizvođač poliplasta u svijetu SAD, ali se relativno najviše poliplasta troši u Finskoj, oko 120 kg po stanovniku (tabl. 19). Prosječna svjetska potrošnja po stanovniku iznosi oko 11–12 kg.

Poliplasti u Jugoslaviji. Proizvodnja poliplasta u Jugoslaviji započela je tek nakon drugoga svjetskog rata. U 1945. godini započela je proizvodnja fenolformaldehidnih polimera za prešanje (bakelit) te nekih smola za lakove, a 1947. počinje proizvodnja sintetskih ljepila na temelju ureaformaldehidnih i fenolformaldehidnih smola, te alkidnih smola za lakove, sve u okviru tvornice Chromos u Zagrebu. Od 1951. kada je počela proizvodnja poli(vinil-klorida) u Jugovinilu, Kaštel-Sućurac, ubrzano se proširuje proizvodni program industrije poliplasta i povećava proizvodnja. To se posebno očituje u razdoblju 1956–1963, kada je počela industrijska proizvodnja poliplasta na temelju celuloze, zatim aminoplasta, poliesterskih smola, polietilena niske gustoće i polistirena. Nakon toga je ostvarena još i proizvodnja poliuretana, poliakrilata, silikona, polietilena visoke gustoće, epoksidnih smola i polipropilena.

Tablica 20
PROIZVODNJA I POTROŠNJA POLIPLASTA U JUGOSLAVIJI

Godina	Proizvodnja	Uvoz	Izvoz	Izvedena potrošnja	Potrošnja po stanovniku
	t	t	t	t	kg
1955.	5 042	1 224	1 875	4 391	0,25
1960.	14 774	9 218	2 894	21 098	1,14
1965.	61 460	39 277	16 022	84 715	4,34
1970.	113 947	87 388	11 487	189 848	9,32
1975.	202 287	153 512	37 197	318 602	14,92
1980.	438 300	202 923	81 126	560 097	25,11
1984.	523 925	224 518	107 203	641 240	27,92

Porast proizvodnje poliplasta u Jugoslaviji bio je dinamičan (tabl. 20). U petogodišnjim se razdobljima od 1965–1980. proizvodnja udvostručavala, a postignute su i vrlo visoke prosječne godišnje stope porasta: 33,0% (1960–1965), 13,1% (1965–1970), 12,2% (1970–1975), 19,5% (1975–1980) i 6,0% (1980–1984). Posebno je važno razdoblje od 1975. do 1980. kada je izgrađeno više novih postrojenja za proizvodnju različitih vrsta poliplasta, a napose plastomera. U tom je razdoblju dovršena izgradnja petrokemijskog kompleksa HIP u Pančevu, a započeta je izgradnja petrokemijskog kompleksa u Omišlju na otoku Krku. Istodobno je započeto ili dovršeno i proširenje proizvodnih pogona mnogih drugih tvornica, pa se danas u Jugoslaviji proizvode sve glavne vrste poliplasta (tabl. 21). Osim poliplasta navedenih u tabl. 21 proizvode se još i poliakrilati, epoksidne i furanske smole, silikoni, poliplasti na temelju celuloze itd.

Unatoč povećanju proizvodnje i širenju proizvodnog programa potrošnja poliplasta još uvijek znatno nadilazi proizvodnju, pa se dio potrebe namiruje uvozom (tabl. 20). Potrošnja poliplasta raste dinamično do 1981. godine. Zbog snižavanja i stagnacije opće privredne aktivnosti u zemlji, posebno u građevinarstvu, koje je važan potrošač plastike, nakon 1981. godine potrošnja poliplasta raste sporije. S razinom potrošnje 80-ih godina Jugoslavija znatno zaostaje u potrošnji poliplasta za razvijenim i drugim zemljama u svijetu i nalazi se na dnu evropske ljestvice potrošnje po stanovniku, po prilici na razini potrošnje razvijenijih zemalja prije 10 do 15 godina. Razlozi relativno niske potrošnje poliplasta u našoj zemlji jesu nerazvijenost onih industrijskih grana koje su u svijetu najveći potrošači plastike, niska potrošnja u građevinarstvu i poljoprivredi i nedovoljan razvoj novih proizvoda od plastike.

Razvoj proizvodnje poliplasta u zemlji pratio je istodobno i razvoj industrije za preradbu poliplasta. Jugoslavenska indu-

strija za preradbu poliplasta raspolaže danas opremom koja omogućuje provedbu svih najvažnijih postupaka preradbe. U 1981. ostvarena je rekordna proizvodnja od 526 400 tona različitih izrađevina od poliplasta, tako da je u razdoblju 1975–1981. ostvarena visoka prosječna godišnja stopa porasta od 18,4%. U Jugoslaviji se preradbom poliplasta kao osnovnom djelatnošću bavi više od 300 privrednih organizacija i velik broj samostalnih privrednika. Sadašnji kapaciteti za preradbu poliplasta u potpunosti omogućuju podmirenje

Tablica 21
NAJVEĆI PROIZVOĐAČI POLIPLASTA U JUGOSLAVIJI

Poliplast	Godišnji kapacitet t	Proizvodnja u 1983. godini t	Proizvođač
Poli(vinil-klorid)	284 000*	113 649	Jugovinil u Kaštel-Sućurcu, Vinilplastika u Zadru, HIP u Pančevu, Zorka u Šapcu, OHIS u Skopju
Polietilen niske gustoće	198 000	76 370	INA-OKI u Zagrebu, HIP u Pančevu, INA-Petrokemija u Omišlju
Polietilen visoke gustoće	—	79 764	HIP u Pančevu
Polistiren (obični, modificirani, pjenasti)	70 000	33 639	INA-OKI u Zagrebu, DOKI u Zagrebu
Polipropilen	30 000	7 193	HIPOL u Odžacima
Poliesteri	50 000	23 939	Chromos u Zagrebu, Duga u Beogradu, Color u Medvodama, Helios u Domžalama, HINS u Novom Sadu
Fenol-formaldehidni polimeri	—	53 551	Chromos u Zagrebu, Donit u Medvodama, INA u Lendavi
Poliuretanska pjena	—	15 975	Plama u Podgradu, Oriolik u Oriovcu, Krateks u Kratovu
Aminoplasti	—	8 123	Chromos u Zagrebu

* Bez novog postrojenja Vinilplastike u izgradnji od 36 000 t u Zadru.

potrošnje u zemlji. Struktura proizvodnje izrađevina od poliplasta je sljedeća: ambalaža 26%, proizvodi za građevinarstvo 21%, primarni proizvodi (granulat, folije, ploče i dr.) 20%, tehnički proizvodi za industriju 13%, proizvodi za široku potrošnju 9% i ostalo 11%.

M. Brizić

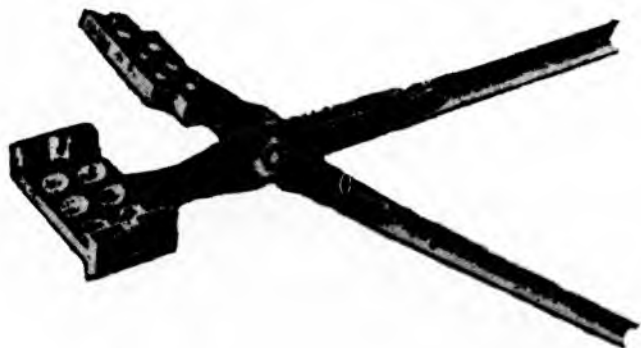
LIT.: W. M. Smith (Ed.), *Manufacture of Plastics*. Reinhold Publ. Co., New York 1964. — J. A. Brydson, *Plastic Materials*. Iliffe Books, London 1966. — R. W. Lenz, *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*. Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1967. — L. Mascia, *The Role of Additives in Plastics*. John Wiley and Sons, New York 1974. — J. Schultz, *Polymer Materials Science*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1974. — H. G. Elias, *Makromoleküle, Struktur—Eigenschaften—Synthesen—Stoffe*. Hüthig Wepf Verlag, Basel, Heidelberg 1975. — H. Mark, N. Gaylord, N. Bikales (Eds.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley and Sons, New York 1964–1977. — C. E. Schildknecht, I. Skeist (Eds.), *Polymerization Processes*. Wiley-Interscience, New York 1977. — A. Tager, *Physical Chemistry of Polymers*. Mir, Moscow 1978. — F. W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*. John Wiley and Sons, Chichester 1979. — F. A. Bovey, F. H. Winslow, *Macromolecules, An Introduction to Polymer Science*. Academic Press, New York 1979. — H. Saechtling, *Kunststoff-Taschenbuch*. Carl Hanser Verlag, München 1979. — B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*. Academic Press, New York 1973–1980. — G. Odian, *Principles of Polymerization*. Wiley-Interscience, New York 1981. — F. Rodriguez, *Principles of Polymer Systems*. McGraw-Hill, New York 1982.

M. Brizić, Z. Janović, I. Šmit, D. Štefanović

POLIMERNI MATERIJALI, PRERADBA, postupci stvaranja oblika prilikom kemijske ili fizikalne tvorbe polimernih materijala (praoblikovanje) 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.

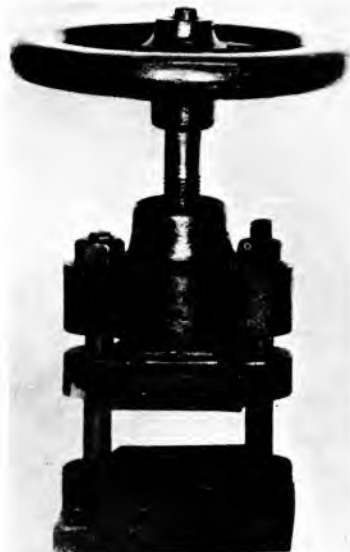
Do pojave prvih sintetičkih polimera postojali su samo prirodni polimeri kakvi su npr. kornjačevina, rogovlje ili prirodni elastomeri, odnosno modificirani polimeri, npr. celulozni nitrat pomiješan s kamforom, poznat kao celuloid. Najstariji postupci izradbe polimernih predmeta jesu postupci odvajanjem čestica. Prije godine 1740. radili su se od rogovlja prozorčići za svjetiljke. Rogovlje kuhano u vodi ili kvašeno u alkalnim otopinama ljušteno je u tanke listove i toplo prešano. Već u XVIII stoljeću prešana je dugmad različita oblika (sl. 1), izrađena od mljevene kralje papkovine. Uskoro su bili u upotrebi kalupi i sa 100 kalupnih šupljina. Gumena dugmad izrađuje se od 1851., a češljevi se rezanjem i savijanjem izrađuju još od 1760. Prva gnjetilica za mastificiranje, omekšavanje kaučukovih smjesa, potječe iz dvadesetih godina prošlog stoljeća, a kalendar 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 pospjelo 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



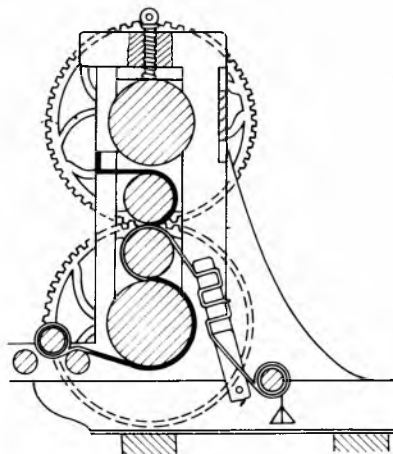
Sl. 2. Vretenasta preša s pločama zagrijavanjem parom, sredina XIX stoljeća

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

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

Posredno prešanje duromera uvodi 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 uspjelo 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. Tvrtka Hermann Berstorff razvija je 1938. kalandriranje poli(vinil-klorid) temeljeći svoje rješenje na gotov o stoljeće staroj koncepciji kalandriranja elastomera, koje je još 1833. patentirao Amerikanac E. M. Chaffee (sl. 3).



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

Kontinuirano protiskivanje plastomera, *ekstrudiranje*, relativno je novijeg datuma. Polazeći od plastomernog granulata jednopužnim ekstruderima uspjelo je preraditi poli(vinil-klorid) u Njemačkoj oko 1935 (tvrtka Paul Troester), a polistiren oko 1938. Najproširenija skupina plastomera, polietileni, uspjelo se ekstrudirati 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. Pasqueti).

Osim jednopužnih i dvopužnih ekstrudera razvijene su mnoge varijante ekstrudiranja ili rješenja elemenata dobave, stlačivanja ili istiskivanja. To su, npr., ekstruder Transfermix s intenzivnim miješanjem, 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. Sclora. 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 užlijebljena uvlačna zona ekstrudera, koja omogućuje preradbu polietilena ultravisoke molekularne 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 skupoća tog materijala onemogućila proširenje postupka.

Suvremeno injekcijsko prešanje započinje oko 1920. patentom Nijemca A. Eichengrūna, 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 patenta 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. Quarnstrom. Tvrdno kromiranje kalupa potječe iz 1938, a galvanska izradba gnijezda iz 1943. godine.

Rotacijsko kalupljenje, izradba šupljih tijela rotacijskim nanošenjem plastomera 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, kornjačevinu 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 m². Vrlo proširena ljuskasta ambalaža, koja je omogućila pakiranje mnogih proizvoda za potrebe prodavaonica na principu samoposluživanja, izrađuje se toplim oblikovanjem od 1954.