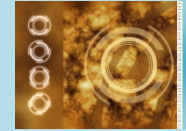


Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

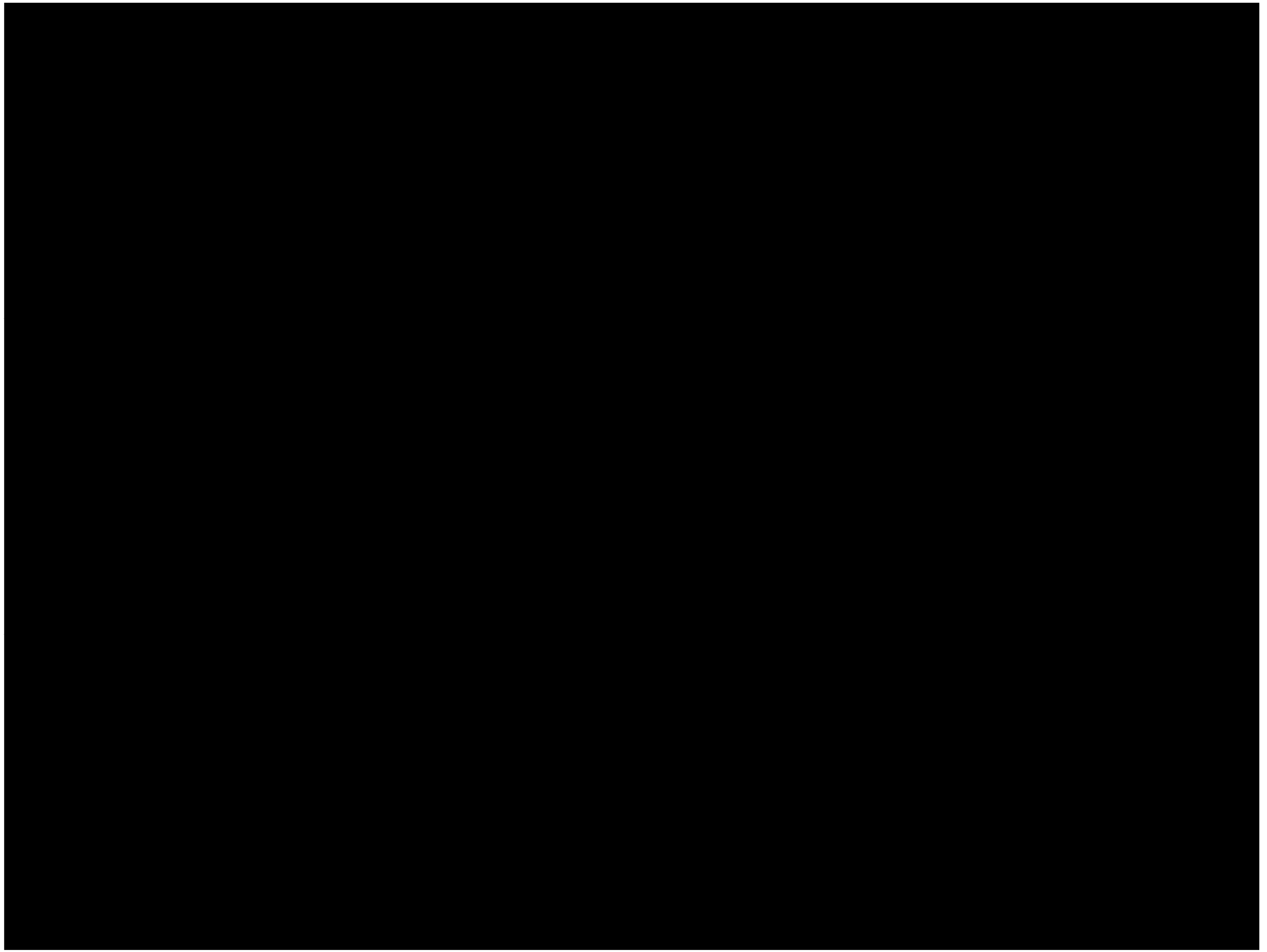
2022/2023

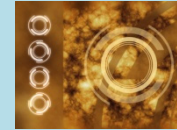
Dodatci za polimerne materijale i proizvode

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic



- **Uvod**
- **Uloga polimernih dodataka (aditiva)**
- **Plastifikatori (omekšavala)**
- **Maziva i sredstva za odvajanje od kalupa**
- **Makromolekulni modifikatori (dodatci za povećanje žilavosti)**
- **Punila, ojačavala, sredstva za vezivanje**
- **Bojila i pigmenti**
- **Pjenila**
- **Antistatici**
- **Antioksidansi**
- **Svjetlosni stabilizatori**
- **Sredstva za smanjenje gorivosti (usporivači gorenja)**
- **Biocidi**





Danas je teško je zamisliti život bez plastike koja je postala važna u našem svakodnevnom životu

- plastika nam omogućava proizvodnju proizvoda različitog dizajna od različitih vrsta dostupnih plastičnih materijala
- u tehnologijama proizvodnje na raspolaganju je veliki broj zahtjevnih tehnoloških procesa koji omogućuju njihovu izradu i oblikovanje na brojne načine

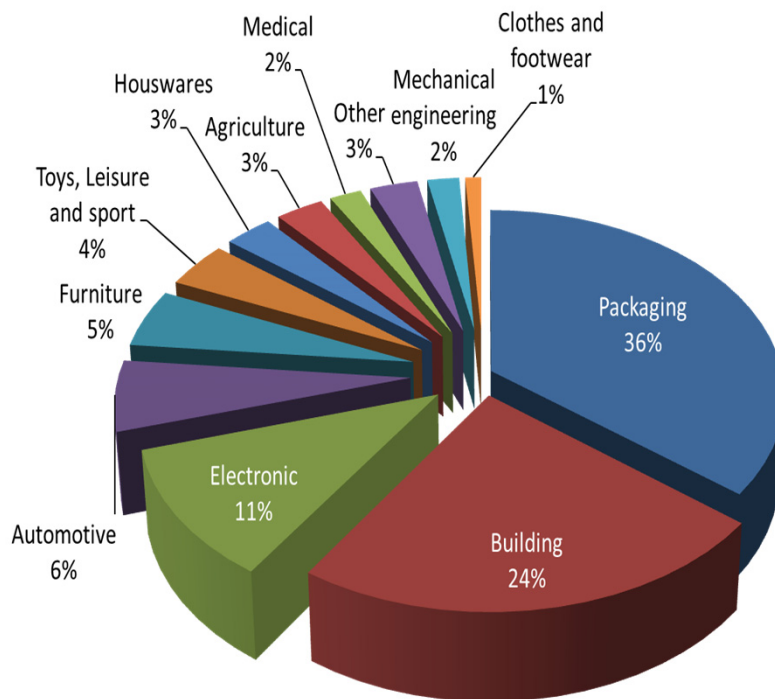
Različite su **prednosti koje nam plastika nudi:**

- **prozirnost**
- **svojstva samopodmazivanja**
- **mala masa**
- **fleksibilnost**
- **ekonomičnost proizvodnje i dekoriranja**

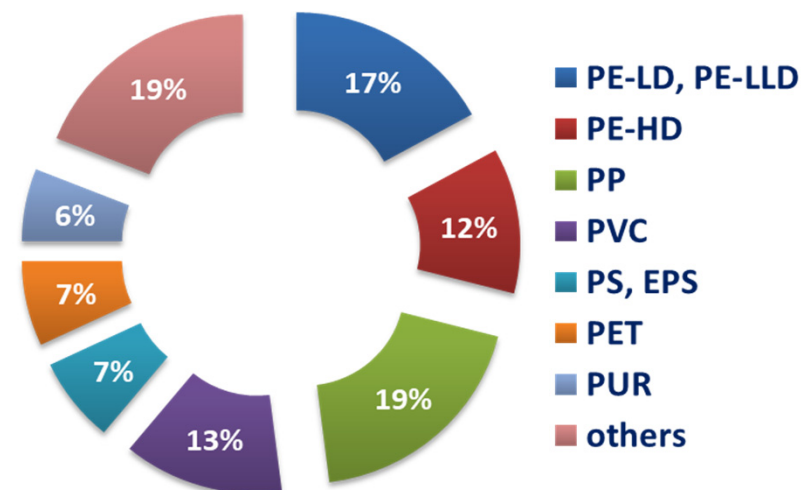


.... sintetički materijal napravljen od velikog broja organskih polimera kao što su polietilen, PS, PMMA, PVC, najlon, itd., koji se može oblikovati dok je mekan (rastaljen), a zatim prevesti u kruti ili blago elastični oblik

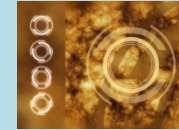
Glavna tržišta plastičnih materijala



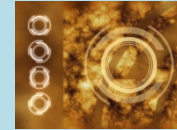
EU Plastični materijali prema vrsti polimera



- sve aktivnosti u našem životu obuhvaćaju različite polimere i plastične materijale



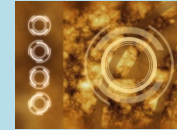
- polimeri se ishodno proizvode kao prašci, peleti ili kratki štapići
- **rjeđe se koriste kao čisti polimeri** a dodatkom drugih materijala dobivaju se njihova specifična svojstva
- **ishodni polimerni materijali ne posjeduju željena svojstva za polimerne proizvode i njihove specifične primjene**
- **plastike bez dodataka nisu korisne ⇒ aditivi** su ključni za preradu plastike i osiguravaju konačna primjenska svojstva
- svojstva **makromolekula** mogu se „krojiti” **uvođenjem aditiva u formulacije**, s namjerom **poboljšanja preradbenih svojstava polimera i dobivanja materijala boljih konačnih svojstava u primjeni**



primjer

- polimeri možda moraju biti **otporni na sunčevu svjetlost**, ili biti vrlo **fleksibilni** ili **jeftini**
- upotrebom **različitih vrsta aditiva** svojstva čistog polimera mogu se modificirati na brojne načine ⇒ time se proširuje područje primjene čistog polimera
- tijekom posljednjeg desetljeća intenzivan je razvoj polimernih dodataka (aditiva)
- ne samo zbog promjena u procesima obrade i tehnikama proizvodnje, već i zbog toga što se plastika koristi u sve zahtjevnijim primjenama

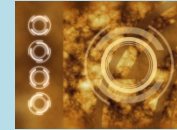
- **istraživanje i razvoj polimera** razvija se **paralelno s tehnologijom aditiva**, obzirom da se plastika uključuje u različite **zahtjevne primjene**
- **polimerne formulacije** često moraju biti **precizno dizajnirane** kako bi zadovoljile kritične zahtjeve s kojima se svakodnevno susreću inženjeri u ključnim sektorima ⇒ kao što su **automobilska industrija**, **aeronautika**, **pametni uređaji**, **zdravstvo** te **proizvodnja i skladištenje energije**



Dodatci ili aditivi za polimerne materijale

- tvari raspodjeljene unutar polimernih materijala s namjerom da se modificiraju njihova svojstva tijekom preradbe i poboljšaju svojstva gotovih proizvoda
- to se provodi bez ili s minimalnim promjenama polimerne molekularne strukture

Ova definicija ne uključuje katalizatore, inicijatore, sredstva za umreživanje, itd. koja vode do kemijske promjene polimerne strukture.



Podjela dodataka

- dijele se sukladno njihovom **utjecaju na osnovna svojstva polimernih materijala** i sukladno njihovoj **praktičnoj primjeni**

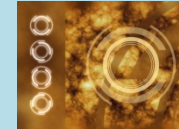
Ovaj koncept omogućava podjelu u dvije osnovne skupine:

1. Dodatci koji **modifikiraju fizikalna svojstva poliplasta**

- to su *plastifikatori, makromolekulni modifikatori, punila, ojačavala i sredstva za vezivanje, bojila i sredstva za izbjeljivanje, pjenila i antistatička sredstva, maziva, sredstva koja sprječavaju lijepljenje za kalup*

2. Dodatci koji pokazuju **zaštitni učinak prema starenju i degradaciji**

- to su **antidegradanti** kao što su *toplinski stabilizatori, antioksidansi, sredstva protiv UV starenja, usporivači gorenja i biocidi*

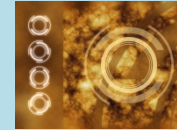


Djelotvornost dodataka (aditiva)

- ovisi o njihovim *fizikalnim svojstvima* i *masenom udjelu* u polimeru
- jedan od osnovnih ekonomskih čimbenika njihove primjene je ***stupanj raspodjeljenosti u polimeru***

Stupanj raspodjeljenosti aditiva u polimernoj matrici uglavnom **ovisi o:**

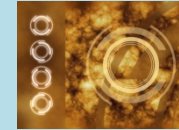
- ◆ ***Kemijskoj prirodi aditiva i polimera***
- ◆ ***Fizikalnom stanju aditiva***
 - kapljevina, samljevena ili usitnjena krutina, viskozni, viskoelastični ili plastični materijal
- ◆ ***Procesu zamiješavanja i njegovoj djelotvornosti***



Djelotvornost dodataka (aditiva)

- proces homogenizacije treba biti u skladu s termodinamičkim principima
- **polimer treba biti prožet s aditivom** i
- potrebno je **primjeniti djelotvoran način zamiješavanja** za određeni par polimer-aditiv
- nije uvijek neophodno dobiti tako visoku raspodjeljenost kao u otopini; značajnije je postizanje točke kod koje se postiže **maksimalna (optimalna) djelotvornost aditiva**
- ⇒ u slučaju **plastifikacije polimera aditivima**, potrebno je dobiti termodinamički stabilnu otopinu
- ⇒ ako se npr. dodatkom elastomera u poli(vinil klorid) (PVC) želi dobiti polimer-polimer mješavina visoke udarne čvrstoće neophodno je dobivanje dvofaznog mikroheterogenog sustava
- ako je stupanj raspodjeljenosti prevelik (predugo miješanje) tada se smanjuje djelotvornost gumastog modifikatora

UVOD Uloga polimernih dodataka (aditiva)



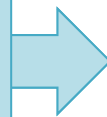
Priprava smjese polimer-aditiv

• zahtjevan proces

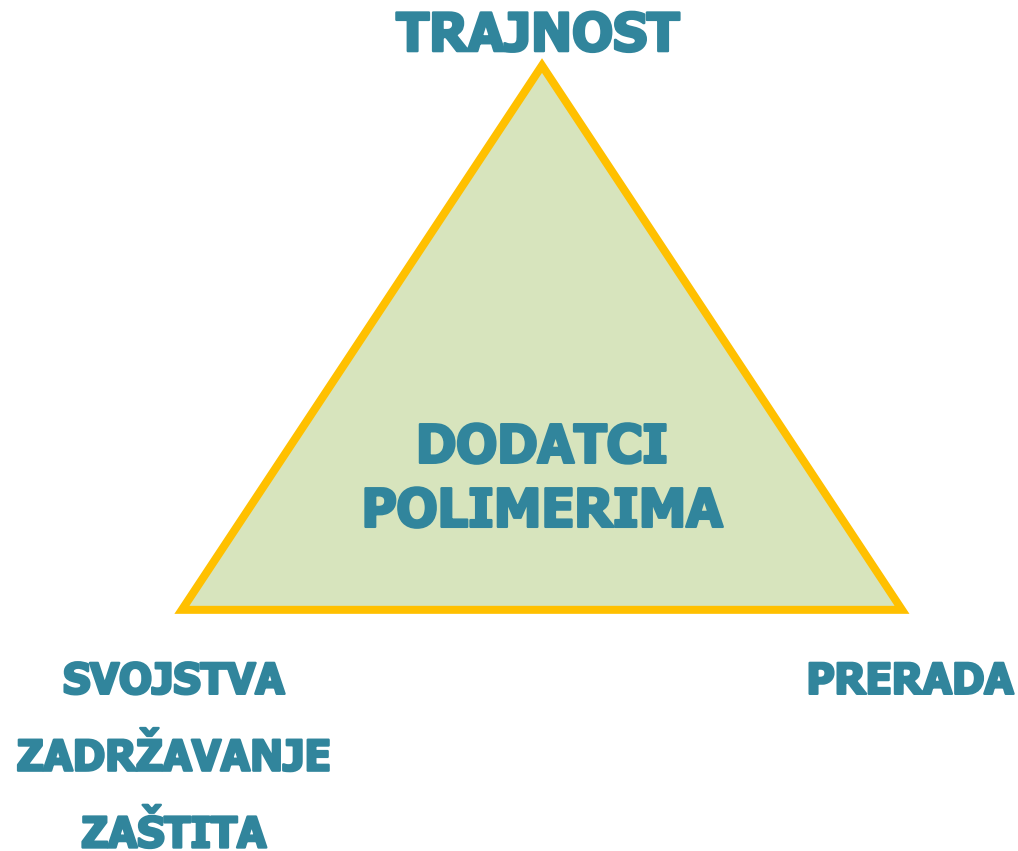
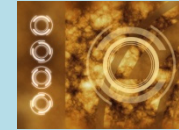
• uključuje brojna teorijska i tehnološka razmatranja uvjetovanih brojnim čimbenicima kao što su **fizikalna svojstva gotovih materijala, cijena proizvodnje i potrošnja energije**

• dobivanje plastomernog materijala zadovoljavajuće trajnosti i svojstava zahtjeva **primjenu različitih dodataka** koji se **uvode u polimer tijekom polimerizacije ili tijekom procesa preradbe**

**Zastupljenost aditiva
u polimernoj industriji**



Dodatak (aditiv)	%
Plastifikatori	59
Sredstva za smanjenje gorivosti	12
Dodatci za povećanje žilavosti	8
Toplinski stabilizatori	6
Maziva	6
Antioksidansi	3
Peroksidi	2
UV stabilizatori	1
Ostali	3
<i>Ukupno</i>	<i>100</i>

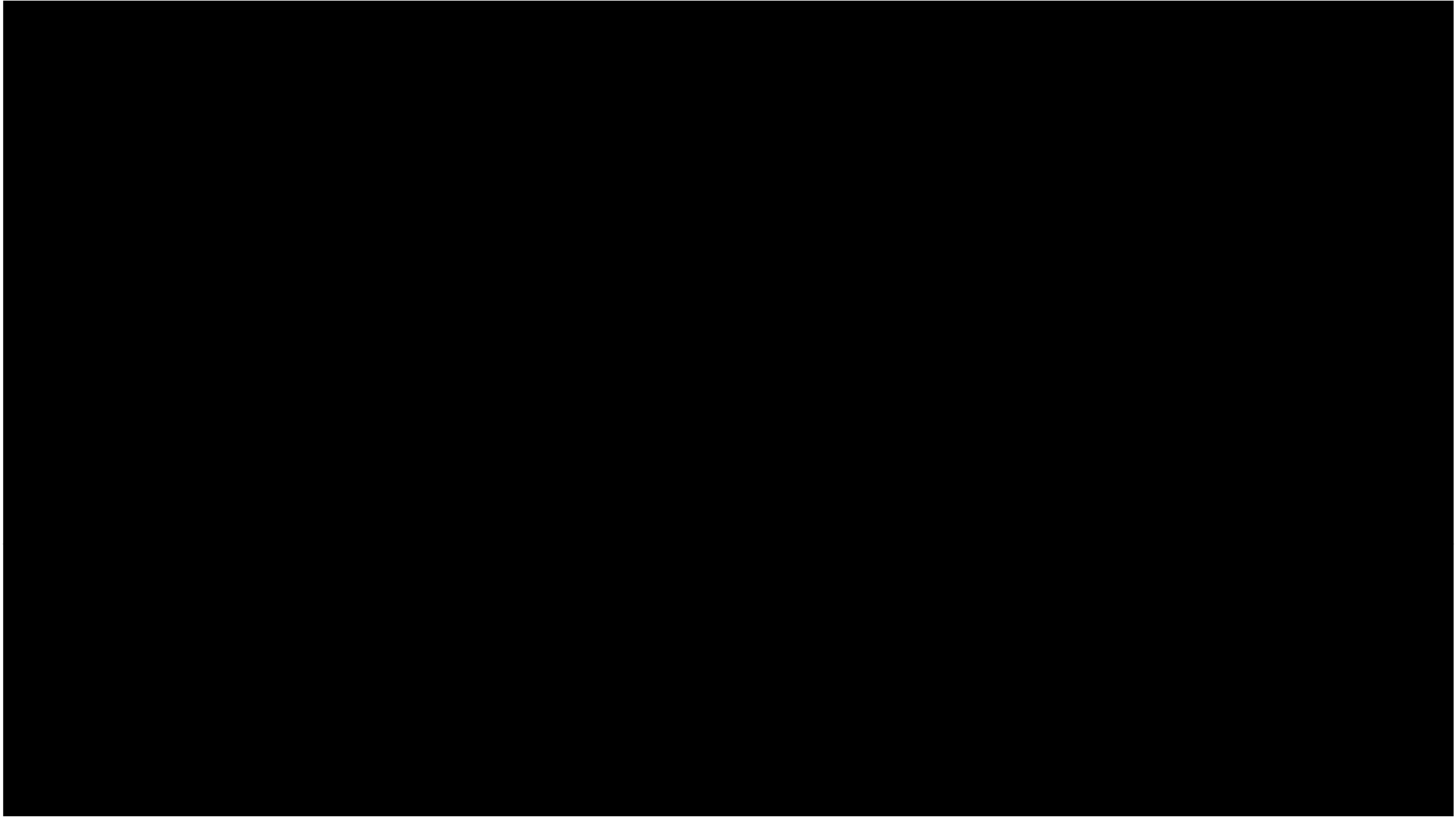


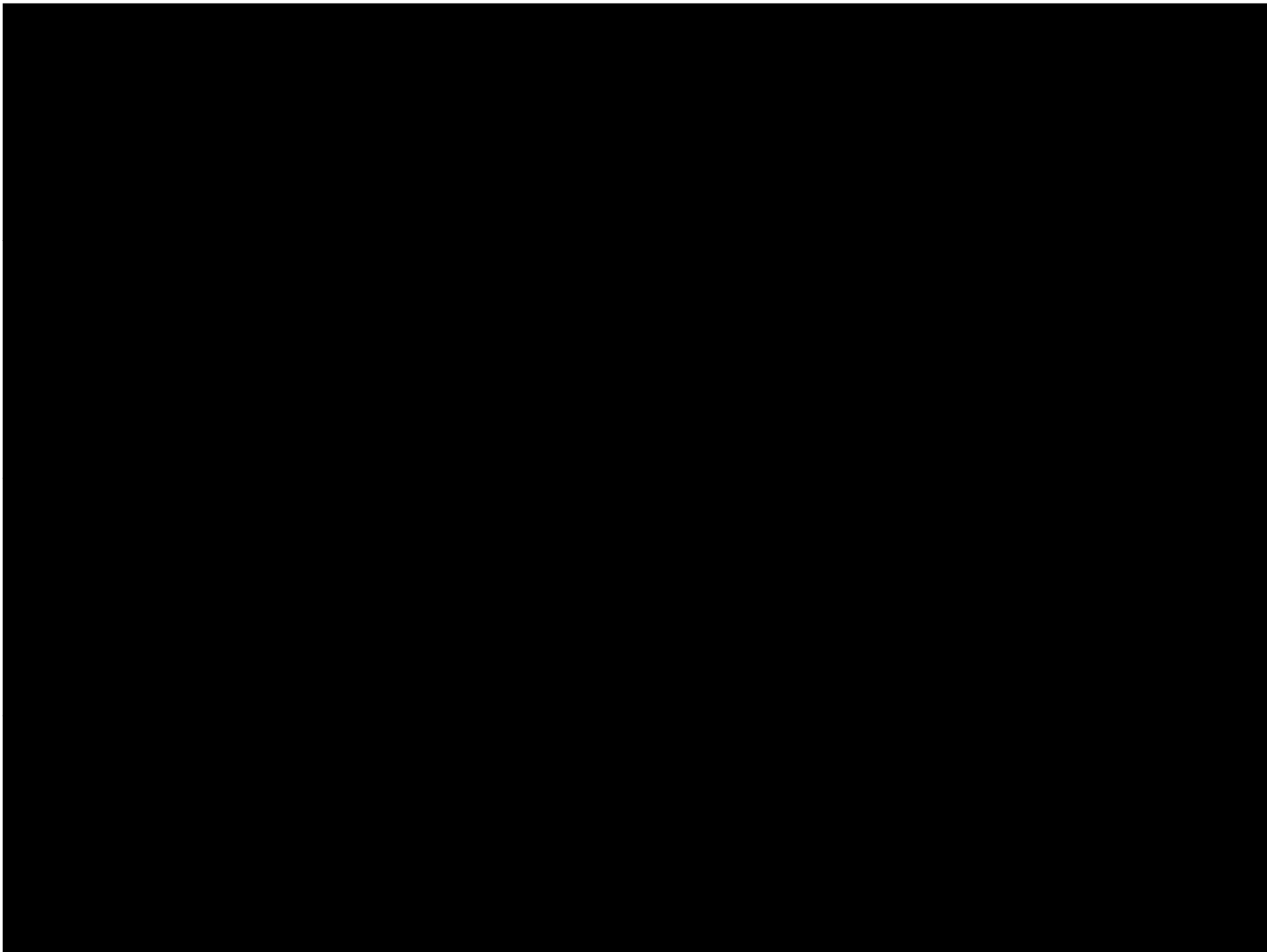
**Zastupljenost aditiva
u polimerima**

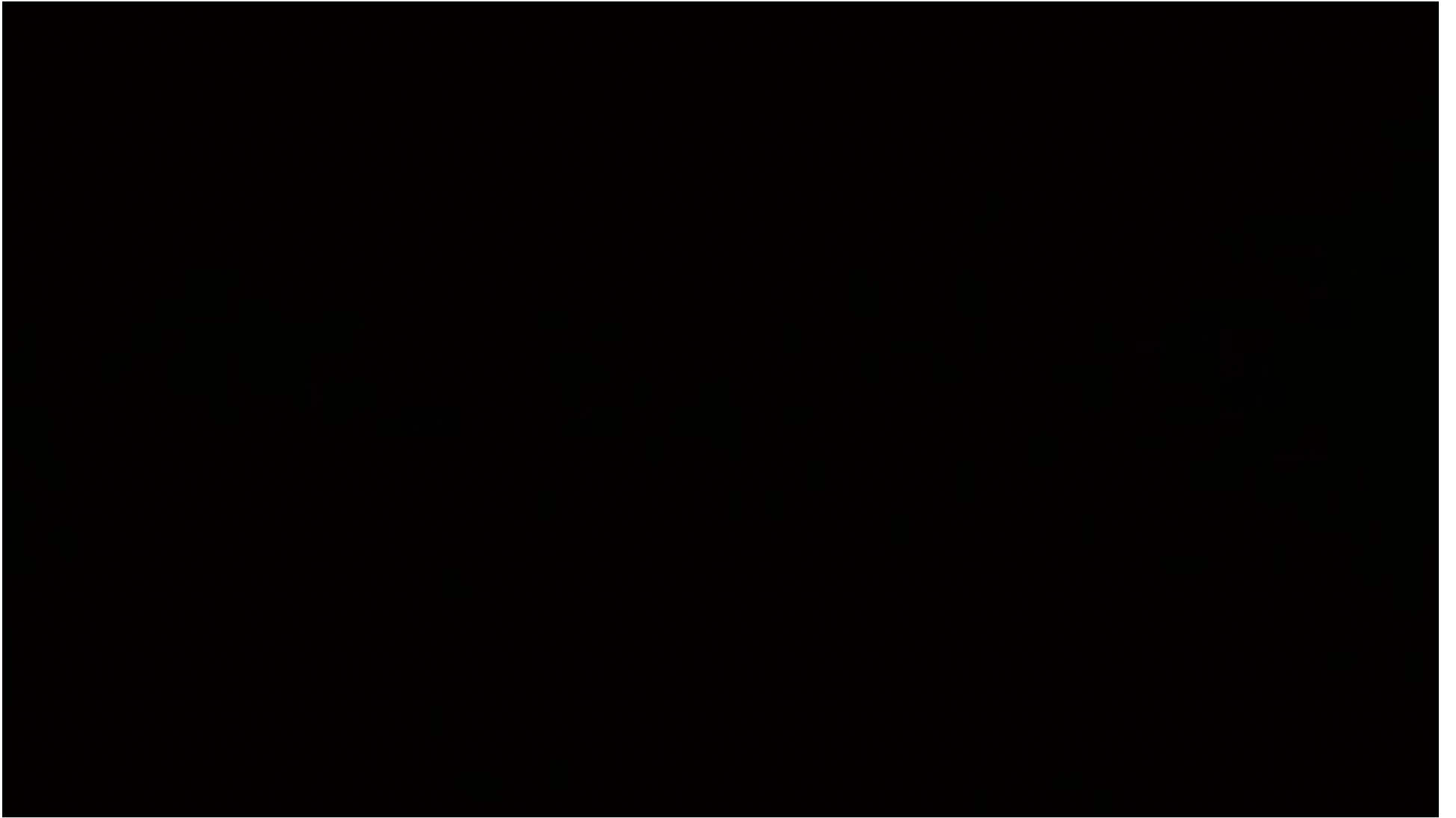


Polimer	%
PVC	65 - 70
Poliolefini	10
Stiren	5
Ostali	15-20

● *u odnosu na cijenu polimera aditivi predstavljaju svega 10% cijene polimera, ali im je uloga izrazito važna*







PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



- organske tvari niske hlapljivosti koje su mješljive s polimerima
- povećavaju tečenje i termoplastičnost polimernih materijala
 - sniženjem viskoznosti polimernih talina
 - sniženjem temperature staklastog prijelaza (T_g) i
 - sniženjem rasteznog modula konačnog proizvoda
- plastifikatori se koriste kod određenog broja polimera, među kojima su važniji:

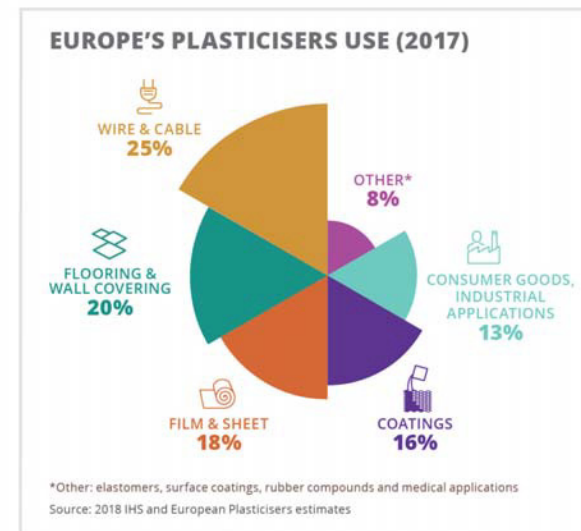
poli(vinil klorid) (PVC) i njegovi kopolimeri (80% po masi)

derivati celuloze

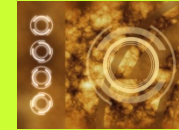
poli(vinil acetat) (PVAc)

poli(vinil alkohol) (PVOH) i

prirodna i sintetičke gume



PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



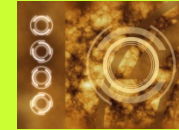
Topljivost polimera u otapalima

- u brojnim primjenama od **primarnog je interesa da su plastifikator i polimer potpuno mješljivi na molekulnom nivou**

termodinamički kriterij topljivosti aditiva u polimeru jednak je onom za jednostavne smjese kapljevine

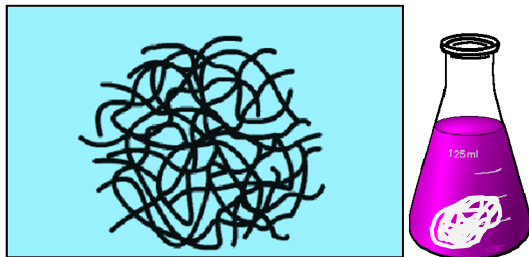
- do **otapanja polimera** djelovanjem otapala dolazi **prevladavanjem kohezijskih sila** koje djeluju među makromolekulama i njihovim segmentima
- polimerne otopine uz svojstva koja posjeduju otopine niskomolekulnih tvari imaju i **specifična svojstva** koja proistječu iz njihove **makromolekulne prirode**
- kod polimera **otapanju prethodi bubrenje polimera**, a otopine su **velike viskoznosti i pri malim koncentracijama**

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



Topljivost polimera u otapalima

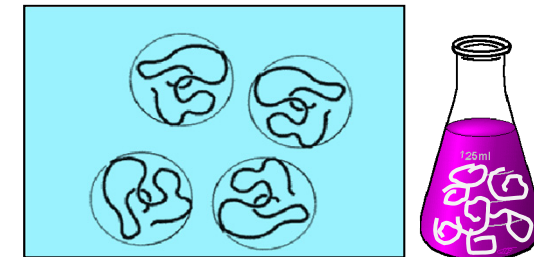
- otapanje polimera jest polagan proces koji se odvija u dva stupnja:
 1. **bubrenje** - molekule otapala prodiru među polimerne molekule, stvara se nabubreni gel
 2. **razdvajanje polimernih molekula i nastajanje otopine**
- povišenjem temperature ubrzava se otapanje polimera
- čak i kod vrlo velikih razrijeđenja ne dolazi do potpunog razdvajanja makromolekula tako da se otopine polimera ne ponašaju sasvim u skladu sa zakonitostima koje vrijede kod idealnih otopina



- a) polimerne molekule u krutom stanju – odmah nakon stavljanja u otapalo



- b) prvi stupanj – **bubrenje polimera** difuzija malih molekula otapala između polimernih lanaca - **nabubreni gel**



- c) drugi stupanj - **otapanje** - prijelaz otopljenih molekula polimera u otopinu i razdvajanje polimernih lanaca - **neograničeno bubrenje tj. otapanje**

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



Stupanj bubrenja

- otopljenim molekulama polimera povećava se volumen što se označava kao **stupanj bubrenja (α)**
- njegova veličina je definirana količinom apsorbiranog otapala **po jedinici mase ili volumena polimera**:

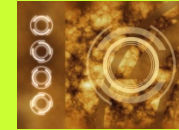
$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$$

V_0 volumen, m_0 masa polimera prije bubrenja

V volumen a m masa polimera nakon bubrenja

- stupanj bubrenja u prvoj fazi raste s vremenom do neke stalne vrijednosti kada se uspostavlja ravnotežno stanje i dostiže **maksimalna vrijednost α**
- **veliki stupanj bubrenja** pokazuju blago **umrežene makromolekule** i tada stupanj bubrenja, osim o vrsti otapala i temperaturi ovisi i o stupnju umreženosti

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



Parametar topljivosti

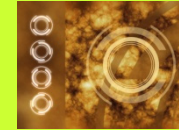
- poznavanjem **Hilderbrandovih parametara topljivosti** - može se utvrditi **topljivost i međudjelovanje otopljene tvari i otapala** tj. može se predvidjeti otapalo za određeni polimer
- smanjenjem razlika gustoća kohezijskih energija dviju tvari raste topljivost
- topljivost je definirana latentnom toplinom isparavanja, $\Delta E^v/V$
- gustoća kohezijske energije neke tvari - predstavlja **mjeru veličine međumolekulnih sila** koje je potrebno prevladati za potpuno razdvajanje molekula
- zbog povezanosti s procesom otapanja, Hilderbrand je **drugi korijen molne topline isparavanja po jedinici volumena nazvao parametrom topljivosti, δ** :

$$\delta = \sqrt{\frac{E^v}{V}} \quad \textcircled{1}$$

uvjet **međusobne topljivosti polimera** zadovoljen je kada **polimeri imaju slične vrijednosti parametara topljivosti**, odnosno kada je zadovoljen uvjet da je:

$$(\delta_1 - \delta_2)^2 = 0$$

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



Parametar topljivosti

- dobro otapalo za neki polimer mora imati istu ili sličnu vrijednost njegovog parametra topljivosti
- označavanje parametra topljivosti je znatno kompleksnije od onog prikazanog jednačbom ①
- ukupni parametar topljivosti može se podijeliti u tri dijela:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

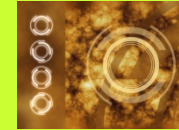
δ_d doprinos djelovanja disperzijskih sila,

δ_p doprinos djelovanja polarnih sila i

δ_h doprinos djelovanja vodikovih veza

- δ_h postaje važan kada se razmatraju jaka otapala u kojima je prisutna vodikova veza kao npr. kod alkohola, amina, kiselina, amida i aldehida
- otapala s pretežito izraženim δ_p su esteri, eteri i ketoni,
- a s pretežito δ_d su ugljikovodici i njihovi halogeni, nitro i cijano derivati

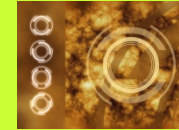
PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



Parametar topljivosti

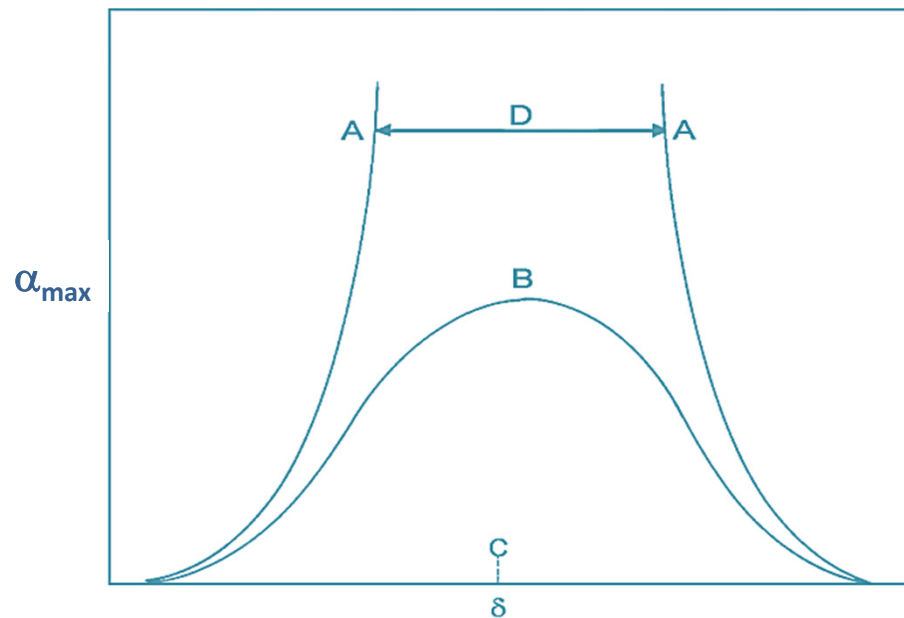
- ovisno o **strukturi i sastavu polimera** ovisiti će i **vrsta otapala** s pretežitom vrstom kohezijskih sila u određenom rasponu
- npr. **poli(vinil acetat)** se dobro otapa u polarnim otapalima s $\delta = 11,6 \pm 3,1$ ili u nepolarnim s $\delta = 10,8 \pm 1,9$
- **poliamid 8** se ne otapa u nepolarnim otapalima, ali se otapa u otapalima s $\delta_n = 12,7 \pm 1,9$
- a **polistiren** u polarnim otapalima s $\delta = 9,0 \pm 0,9$ odnosno nepolarnim s $\delta = 9,3 \pm 1,3$
- kada se koriste **mješavine otapala**
 - za određivanje sposobnosti otapanja određenog polimera, od primarne važnosti je **srednja vrijednost njihovih parametara topljivosti**
- postoje serije mješavina otapala koja otapaju određene polimere a sačinjene su od neotapala za isti polimer

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



Parametar topljivosti

Ravnotežni stupanj bubrenja polimera (α_{\max}) u ovisnosti o parametru topljivosti otapala (δ)



• vidljivo da je područje vrijednosti linearnih i razgranatih polimera veće nego umreženih

A - linearni ili razgranati polimer, **B** - umreženi polimer,
točka C - srednja vrijednost parametra topljivosti polimera,
područje D - područje topljivosti polimera

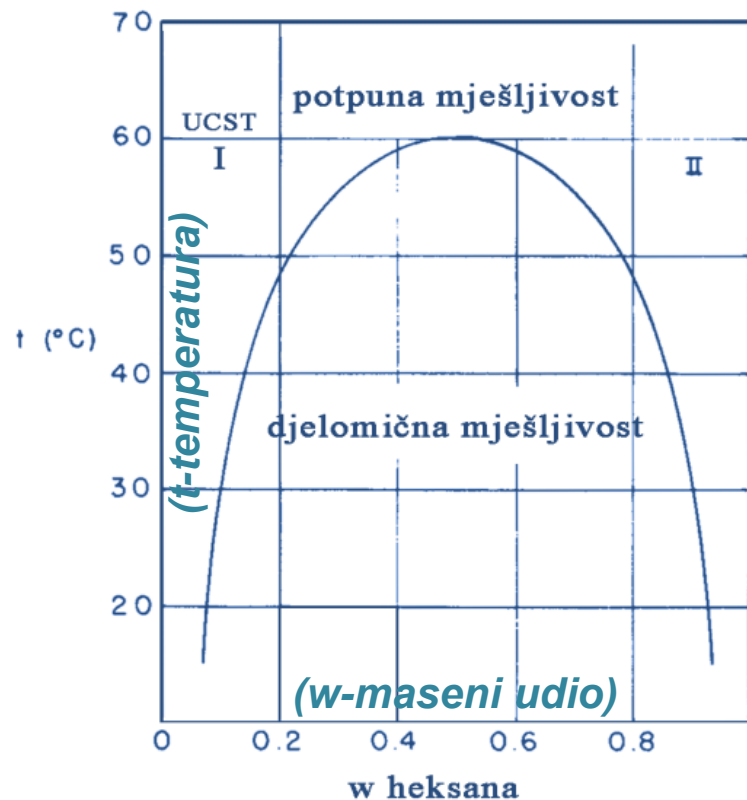
PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



Fenomen separacije faza

dobro poznati fenomen su djelomično mješljivi kapljeviti binarni sustavi

Dijagram mješljivosti sustava
heksan - anilin



Područje I - otopina heksana u anilinu

Područje II - otopina anilina u heksanu

- npr. heksan i anilin su potpuno mješljivi iznad temperature od 60°C, ali ispod te temperature potpuna mješljivost dviju kapljevina ovisi o sastavu smjese

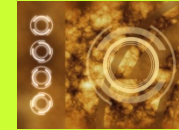
- svaki sastav sustava danog točkom iznad zvonolike binodalne krivulje, razdvojiti će se u dvije zasebne kapljevite faze određenog sastava pri određenoj temperaturi

- jedna će biti **zasićena otopina anilina u heksanu** dok će druga biti **zasićena otopina heksana u anilinu**

- sastavi konjugiranih otopina postaju bliži porastom T - dok se ne izjednače kod 60°C

- UCST (*upper critical solution temperature*) predstavlja **gornju kritičnu temperaturu otopine** tog sustava

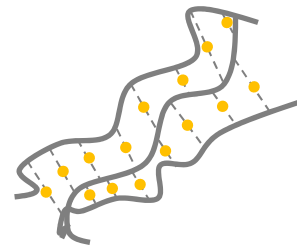
PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



Teorije plastifikacije

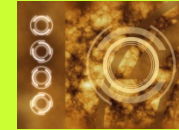
- Teorija nastajanja gela
- Teorija podmazivanja
- Teorija slobodnog volumena
- Mehanistička teorija

Teorija nastajanja gela

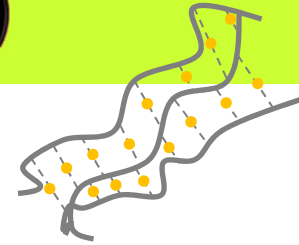


- **miješanjem plastifikatora i polimera dolazi do nastajanja gela (geliranja)**
- **geliranje** - važan fenomen u tehnologiji plastificiranja polimera i njegovo potpuno ostvarenje odgovorno je za dobru kvalitetu konačnog proizvoda
- sa fizikalno-kemijskog stanovišta - **geliranje je nastajanje gela** tj. koloidnog sustava koji se sastoji od krutine i kapljevine
- do stvaranja gela dolazi zbog **agregacije** nekih polimernih molekula u otopini plastifikatora, kao što se često događa u koncentriranim polimernim otopinama
- u razrijeđenim otopinama, polimerne molekule i njihova konformacija lanaca slobodno oscilira
- porastom koncentracije, ispreplitanje lanaca i intermolekulno privlačenje između polimernih molekula postaje značajnije

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)

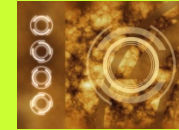


Teorija nastajanja gela

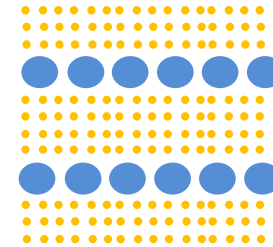


- ako je **uzajamni afinitet između polimernih segmenata veći od afiniteta između segmenata i molekula otapala**, u nekim područjima između polimernih segmenata nastaju točke dodira zbog **intramolekulnih i intermolekulnih kohezijskih sila**
- stabilnost dodirnih točaka **ovisi o koncentraciji i temperaturi**
 - u umjereno koncentriranim otopinama ili pri visokoj temperaturi, u određenom području dolazi do prekida dodirnih točaka dok se neke dodirne točke stvaraju u drugom području
- **stanje sustava je tada intermedijarno između sola i gela**
- daljnjim **povećanjem koncentracije polimera ili sniženjem temperature, pokretljivost lanaca se smanjuje, a broj dodirnih točaka povećava**
- kada njihov broj i stabilnost postanu dovoljno veliki, a toplinska energija manja od energije međudjelovanja između segmenata, **ravnoteža između sola i gela pomiče se u smjeru stvaranja gela**
- zato je geliranje moguće samo pri određenim uvjetima, uključujući minimalnu koncentraciju plastifikatora
- u prerazrijeđenoj otopini geliranje nije moguće - polimerni lanci su previše udaljeni da bi stvorili dovoljno dodirnih točaka, pa čak i kod sobne temperature

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)

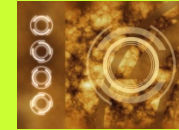


Teorija podmazivanja (lubricants)



- polimeri stvaraju **trodimenzijske unutarnje mreže** povezane *slabim sekundarnim vezama* (van der Waalsovima, vodikovim vezama) koje održavaju slabu povezanost između polimernih molekula uzduž njihovih lanaca
- **teorija podmazivanja** navodi da plastifikator djeluje kao **mazivo (lubrikant)** koji **snižava intermolekulno trenje** između polimernih molekula koje su odgovorne za krutost polimera
- zagrijavanjem se molekule plastifikatora sljepljuju između polimernih lanaca i na taj način oslabljuju **polimer-polimer interakcije** (van der Waalsove sile) odnosno sprječavaju kontakt polimernih lanaca jednih s drugima
- time se sprječava ponovno stvaranje krute mreže i nastaje fleksibilnija, mekša i istežljivija polimerna matrica

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



Teorija slobodnog volumena



- u prisutnosti plastifikatora snižava se **temperatura staklastog prijelaza (T_g)** polimera
- **slobodni volumen** je mjera slobodnog unutarnjeg prostora u polimernoj matrici
- tri su važna izvora slobodnog volumena polimera
 - a) pokretljivost polimernih krajnjih skupina
 - b) pokretljivost polimernih bočnih skupina i
 - c) unutrašnja pokretljivost polimera (pokretljivost osnovnog lanca)
- kada **raste slobodni volumen** tada više prostora ili slobodnog volumena omogućava **porast pokretljivosti polimernih lanaca**
- **polimer u staklastom stanju** ima unutarnju strukturu blisko pakiranih molekula i ima **mali slobodni volumen** - to je razlog da je *materijal krut i tvrd*
- kada se polimer zagrijava iznad **staklišta (T_g)** toplinska energija i molekulne vibracije stvaraju dodatni slobodni volumen koji omogućava veću unutrašnju rotaciju lanca i povećava se pokretljivost segmenata - to ima za posljedicu **nastajanje fleksibilnijeg sustava**
- kada se male molekule kao što su molekule plastifikatora dodaju u polimer, **slobodni volumen polimernih lančanih segmenata raste** što rezultira **sniženjem temperature staklastog prijelaza**

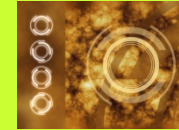
PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



Mehanistička teorija

- prikazuje interakcije **polimer-plastifikator** i **plastifikator-plastifikator**
- pretpostavlja da su **interakcije privremene** i da se **stalno mijenjaju**
- budući da su te interakcije slabe, plastifikator se može premjestiti s jednog mjesta polimera na drugo te može zamijeniti plastifikator na drugom mjestu
- **interakcije plastifikator-polimer** prevladavaju pri niskoj koncentraciji plastifikatora, dok **interakcije plastifikator-plastifikator** postaju dominantnije pri većoj koncentraciji plastifikatora

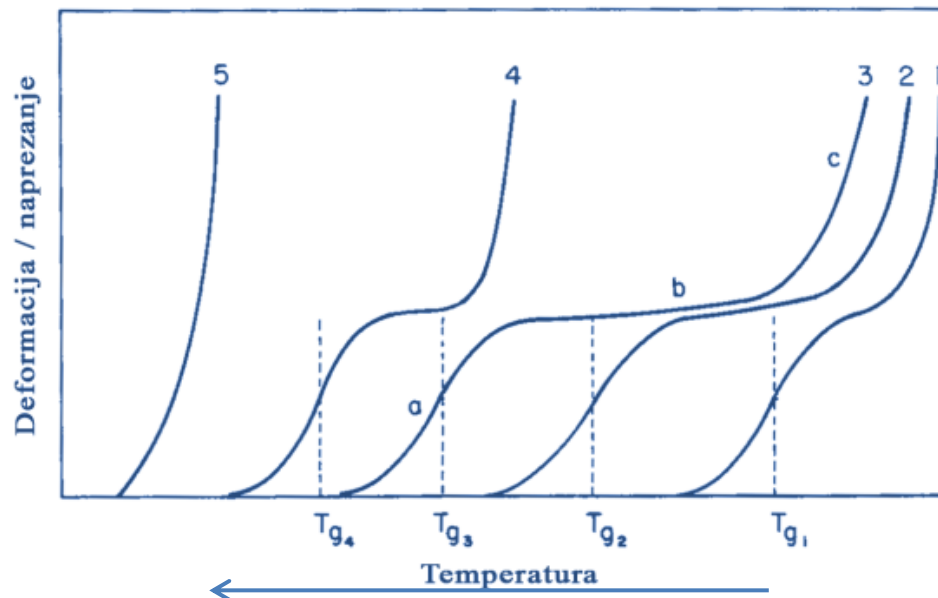
PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



Utjecaj plastifikatora na termomehaničku deformaciju krutih polimernih lanaca

- plastifikatori nalaze široku primjenu u polimerima koji se pri sobnoj temperaturi nalaze u staklastom stanju

Termomehaničke krivulje **krutih polimernih lanaca** s različitom količinom plastifikatora



(1) čisti polimer

(2-4) polimer s povećanjem količine plastifikatora

(5) otopina polimera u plastifikatoru

(a) staklasto stanje (b) viskoelastično (gumasto) stanje (c) rastaljeno stanje

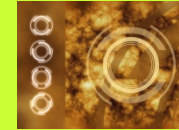
- dodatkom plastifikatora

- kruti polimeri postaju fleksibilniji

- uspostavljaju se jake sile između plastifikatora i polimernih lanaca, a smanjuje se jakost međumolekulnih sila polimernih molekula

- snižava se temperatura mekšanja (T_b) i staklišta (T_g)
- proširuje se područje njihovog gumastog ili viskoelastičnog stanja

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



Djelotvornost plastifikatora

- ocjenjuje se **razlikom staklišta plastifikatora i polimera**

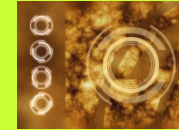
Fox

$$\frac{1}{T_g} = \frac{A}{T_{g1}} + \frac{B}{T_{g2}}$$

A i B koncentracije polimera i plastifikatora
 T_{g1} i T_{g2} njihova staklišta

- djelotvornost** plastifikatora je **velika** ako je temperatura T_{g2} **niža od** T_{g1}
- iznimku od toga čini djelotvornost kamfora u plastifikaciji celuloznog nitrata
- dodatak plastifikatora utječe i na **smanjenje viskoznosti taljevine** odnosno tecište
- djelotvornost plastifikatora postiže se ako postoji **odgovarajuća mješljivost polimer-plastifikator**

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)

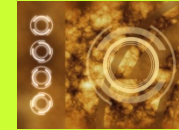


Podjela plastifikatora

- važan kriterij odabira plastifikatora za određeni polimer - **međusobna mješljivost polimera i plastifikatora**
- u praksi se plastifikatori odabiru na osnovi svojih najvažnijih svojstava:
 - u prvom redu traži se da **plastifikator lako stvaraplastifikate s polimerima**,
 - da se iz njega više **ne izlučuju** i
 - da **plastifikat ima potrebno nisko staklište**
- da bi se to postiglo, potrebno je ostvariti optimalnu podnošljivost plastifikatora i tvari koju treba plastificirati, **unutar tzv. granice podnošljivosti** i **uz dovoljnu djelotvornost plastifikatora**
- **granica podnošljivosti** plastifikatora i polimera definira se kao **spособnost tih tvari da se miješaju stvarajući homogene sustave**
- u praksi se te granice definiraju **kao potpuna topljivost** i **kao potpuna netopljivost** polimera u plastifikatorima
- plastifikatori koji imaju svojstva unutar tih granica, tzv. **gelirajući plastifikatori**, svrstavaju se u



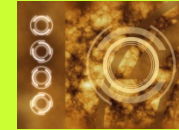
PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



Primarni i sekundarni plastifikatori

- **primarni plastifikatori** - imaju veliku podnošljivost s polimerom koji se plastificira, pa se ne izlučuju iz njegovog plastifikata
- oni u kojima je velika topljivost polimera (pri visokim koncentracijama polimera)
- takvi plastifikatori jednoliko su raspodjeljeni u masi polimera
- **sekundarni plastifikatori** - topljivost polimera u plastifikatoru je ograničena (ali je u granicama prihvatljivosti)
- u tom slučaju, nakon procesa plastifikacije postoje dvije faze:
 - jedna faza gdje je polimer djelomično plastificiran i
 - druga faza u kojoj je polimer potpuno plastificiran
- sekundarni plastifikatori s vremenom eksudiraju ili stvaraju čvrste korice (tzv. cvjetanje) na površini plastificiranog polimera
- sekundarni plastifikatori se upotrebljavaju samo u kombinaciji s primarnima
- plastifikacija je prisutna u oba slučaja
 - ali polimeri plastificirani sekundarnim plastifikatorima - ne deformiraju se jednoliko kada se izlože naprezanju jer se deformacija javlja samo u fazi obogaćenoj plastifikatorom što rezultira sniženjem mehaničkih svojstava

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



- tzv. **negelirajući plastifikatori** (ekstenderi)

djeluju poput razrjeđivača u otopinama, sami nemaju moć plastifikacije i zato se koriste samo u kombinaciji s gelirajućim plastifikatorima

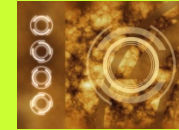
Podjela plastifikatora prema polarnim skupinama

Polarni aromatski i polarni alifatski plastifikatori

- **kemijska struktura** određuje svojstva plastifikatora
- **polarnost i fleksibilnost molekula plastifikatora** određuje njihove interakcije s polimernim segmentima
- plastifikatori koji se koriste u praksi sadrže i polarne i nepolarne skupine, a njihov omjer određuje mješljivost plastifikatora s određenim polimerom
- Leuchs dijeli plastifikatore za PVC u dvije osnovne skupine ovisno o njihovom nepolarnom dijelu:



PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)

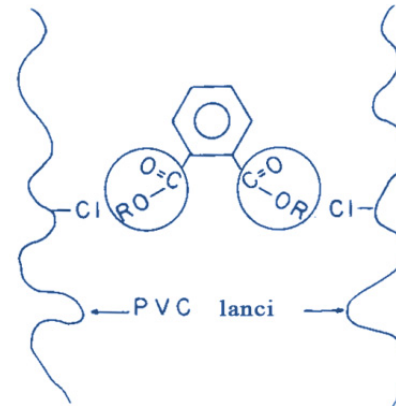


1. plastifikatori koji imaju polarne skupine vezane za aromatski prsten ubrajaju se u **polarne aromatske skupine**

Primjer: *esteri ftalne kiseline ili trikrezil fosfat (TCP)*

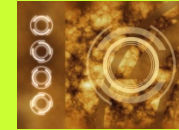
- sadrže polarizirane aromatske prstenove – ponašaju se kao dipolne molekule a
- pretpostavlja se da stvaraju vezu između atoma klora dvaju polimernih lanaca ili segmentima istog lanca

djelovanje polarnih aromatskih plastifikatora na polimerni lanac



- lako se uklapaju unutar polimerne matrice imaju dobru sposobnost geliranja
- temperatura mješljivosti polimer-plastifikator je dovoljno niska za praktičnu primjenu
- nazivaju se i **plastifikatorima solvent tipa** a indeks izlučivanja ekstrakcijom im je **vrlo nizak**
- ne preporučuju se za proizvodnju materijala otpornih na hladnoću

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



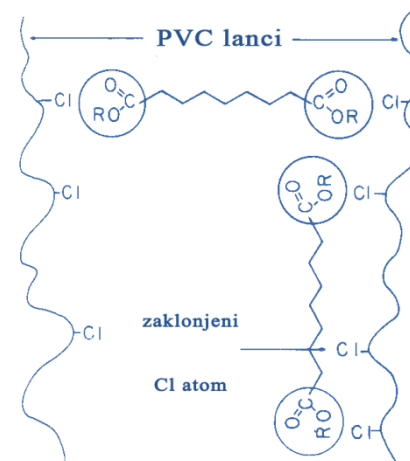
2. plastifikatori koji imaju polarne skupine vezane za alifatske lance ubrajaju se u **polarne alifatske skupine**

Primjer: *esteri alifatskih kiselina ili alifatskih alkohola ili alkilni esteri fosforne kiseline (kao triksil fosfat)*

• **polarne skupine** stupaju u interakcije s **polarnim mjestima** na polimernoj molekuli, a njihov alifatski dio je dovoljno velik i fleksibilan, te je velika vjerojatnost da su polarna mjesta na polimeru prekrivena molekulama plastifikatora

• to rezultira snižanjem intermolekulnih interakcija između susjednih polimernih lanaca

djelovanje polarnih alifatskih plastifikatora na PVC lance



PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



- lakše se izdvajaju iz polimera – mješljivost im je manja nego polarnih aromatskih plastifikatora
- temperatura topljivosti polimera viša je nego polarnih aromatskih
- indeks izlučivanja ekstrakcijom je visok
- nazivaju se i plastifikatorima uljnog tipa
- njihova djelotvornost plastificiranja je izraženija nego polarnih aromatskih plastifikatora, pri jednakim molarnim koncentracijama
- alifatski dijelovi molekula zadržavaju fleksibilnost u širem temperaturnom području
- omogućavaju proizvodnju materijala otpornih na hladnoću, a u slučaju PVC-a rezultiraju manjim obojenjem i manjim oslobađanjem klora (dehidroklorinacijom) u uvjetima zagrijavanja

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)

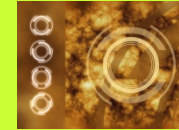


Podjela plastifikatora prema kemijskoj strukturi

ESTERI FTALNE KISELINE

- ♦ **Di(2-etil heksil) ftalat (DOP) i diizooktil ftalat (DIOP)** - najzastupljeniji kod PVC-a i njegovih kopolimera sa vinil acetatom i propenom
 - imaju uravnotežena svojstva, lako su topljivi i pružaju zadovoljavajuću *fleksibilnost pri niskim temperaturama*
 - niske su hlapljivosti i otporni su prema djelovanju vode
- ♦ **Diizodecil ftalat (DIDP), oktil decil ftalat (ODP) i dikapril ftalat (DCP)**
 - ♦ manja topljivost – koriste se u stabilnim PVC pastama
- ♦ **Butil oksil ftalat (BOP), butil decil ftalat (BDP) i butil benzil ftalat (BBP)** - miješaju se zajedno kako bi se dobila specijalna svojstva puzanja
 - imaju dobru topljivost - koriste se za podešavanje viskoznosti taline i vremena fuzije u proizvodnji visoko kvalitetnih pjena
- ♦ **n-oktil i n-decil ftalat** u proizvodnji plastičnih materijala - osiguravaju dobru fleksibilnost i žilavost pri niskim temperaturama
 - niske su hlapljivosti - često se koriste u kombinacija s drugim ftalatima
- ♦ **Dibutil ftalat (DBP)** koristi se za premaze na osnovi celuloze te u različitim adhezivima kao što je npr. poli(vinil acetat)
 - nije pogodan za PVC zbog visoke hlapljivosti

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



ESTERI FOSFORNE KISELINE

- *TCP, trioktil fosfat (TOP), difenil 2-etil-heksil fosfat i tri(2-etilheksil)fosfat*

- koriste se kao sredstva za smanjenje gorivosti ali i kao plastifikatori.

- **niske su hlapljivosti, otporni prema ekstrakciji uljima**, a često se koriste u kombinaciji s drugim plastifikatorima.

- TCP se koristi za plastifikaciju PVC-a i celuloznog nitrata, osobito za električne izolatore

- **ne preporučuje se** za **elastične materijale** koji se koriste **pri niskim temperaturama**

- u tom slučaju je bolji TOP, ali on **ima nisku otpornost prema kerozinu i ekstrakciji uljima**

- *Difenil 2-etil heksil fosfat* - dobar odabir za materijale dizajnirane **za primjenu na niskim temperaturama**

POLIFUNKCIONALNI ESTERI MASNIH KISELINA



PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



POLIFUNKCIONALNI ESTERI MASNIH KISELINA

• *Dioktil sebacat (DOS), dibutil sebacat (DBS), dizobutil adipat (DIBA) monoizopropil citrat, stearil citrat, trietil citrat (TEC), butil i oktil maleati, i fumarati*

- važni plastifikatori za pripravu stabilnih PVC pasta i PVC proizvoda otpornih na niske temperature

- DOS se najčešće primjenjuje zbog visoke djelotvornosti, niske hlapljivosti i visoke otpornosti prema vodi i otopinama sapuna

• *DBS, DIBA i monoizopropil stearil i trietilcitrati* - kod proizvodnje plastičnih komponenata koje nalaze primjenu u prehrambenoj industriji za pakiranje hrane

• *Butil i oktil maleati i fumarati* mogu se koristiti za unutarnje plastificiranje u kopolimerima s vinil kloridom, vinil acetatom i stirenom

• *Castor ulje i metil i butil ricinoleati* nalaze značajnu primjenu u celuloznim nitratima

• *Acetil ricinoleati acetoksistearati* nalaze primjenu u proizvodnji kabelskih izolatoara izrađenih od PVC mješavina

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



POLIMERNI PLASTIFIKATORI

- oligomeri ili polimeri molekulne mase u području od 600 do 8000
- uključuju *poli(etilen glikol), poliestere i poliepoksidge*

Poli(etilen glikol) - za plastifikaciju proteina, kazeina, želatine i PVAL

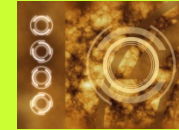
Poliesterski plastifikatori - kondenzacijski proizvodi dikarboksilne kiseline s jednostavnim alkoholima

Poliepoksidni plastifikatori

- esteri alkilnih alkohola i epoksidiranih masnih kiselina, te epoksidirana biljna ulja
- čine prijelaz između esterskih i neesterskih plastifikatora netopljivih u vodi
- važni su u proizvodnji PVC-a vrlo otpornih prema djelovanju topline, s malo metalnih stabilizatora

- *Butil-akrilonitrilna guma* - jedan od prvih makromolekulnih plastifikatora

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



Odabir plastifikatora i zakonske odredbe

Prilikom odabira plastifikatora za PVC potrebno je voditi računa o:

- zakonskoj prihvatljivosti – da su sigurni za primjenu i sigurni u primjeni
- zadovoljavajućoj kompatibilnosti
- da su prihvatljive cijene
- da su otporni na djelovanje UV
- da su dugotrajnih primjenskih svojstava
- Da su izrazito otporni na djelovanje topline

Zakonska regulativa je odlučujući čimbenik prilikom odabira plastifikatora.

ZABRINUTOST ZBOG TOKSIČNOSTI

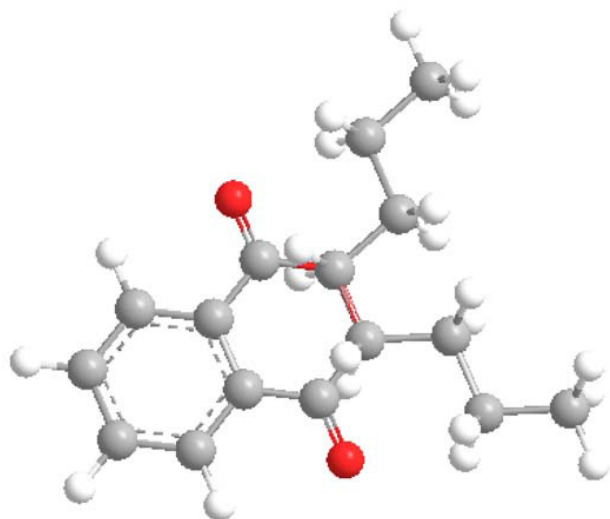
potiče trgovce na malo i zakonodavce da postupno ukinu korištenje opasnih ftalata

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)

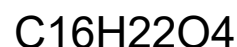


FTALATI – KORISNI PLASTIFIKATORI NEŽELJENIH SVOJSTAVA

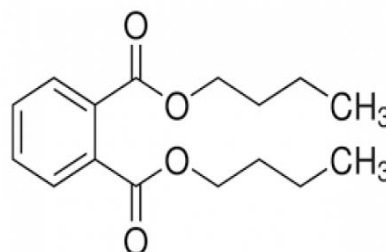
Dibutil ftalat (DBP)



Kemijska formula



struktura



- *kancerogen*
- *teratogen*
- *mutagen*
- *razara štitnu žlijezdu ...*
- *uzrokuje neplodnost*

Molekulna masa: 278,34 g/mol

Svojstva

Talište: -35°C



Vrelište: 340°C



Topljivost: voda, eter, alkohol



- posljednjih se godina puno raspravlja o ftalatnim **plastifikatorima**
- ali zapravo, nisu svi ftalati zabranjeni
- na primjer, niti u SAD-u (savezno i državno zakonodavstvo) niti u EU nije izričito zabranjena uporaba svih plastifikatora ftalata u bilo kojem plastificiranom PVC proizvodu

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



FTALATI – KORISNI PLASTIFIKATORI NEŽELJENIH SVOJSTAVA



- *kozmetika*



- *lakovi za nokte*

Gdje se nalaze?

- *plastifikatori u plastici*
- *dodatci u adhezivima*
- Ali i u ...*



- *bocama*



- *različitim plastičnim proizvodima*

PLASTIFIKATORI (OMEKŠAVALA)



FTALATI – KORISNI PLASTIFIKATORI NEŽELJENIH SVOJSTAVA

***Primjena DBP je zabranjena!
GDJE?***

U dječjim igračkama i predmetima koje koriste djeca

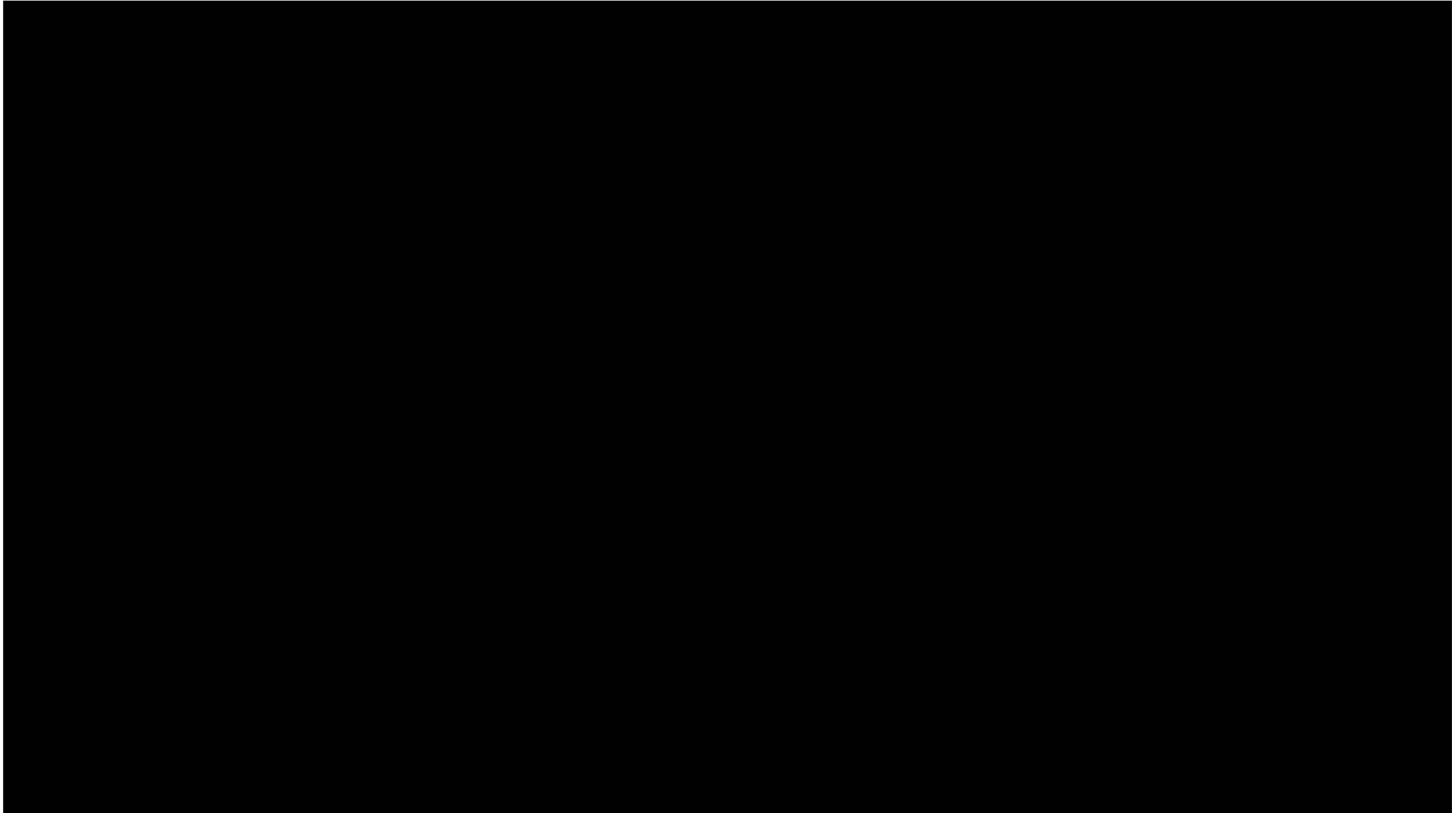


ali.....

Primjena u kozmetici je dopuštena!

Ne grickajte lak s noktiju!





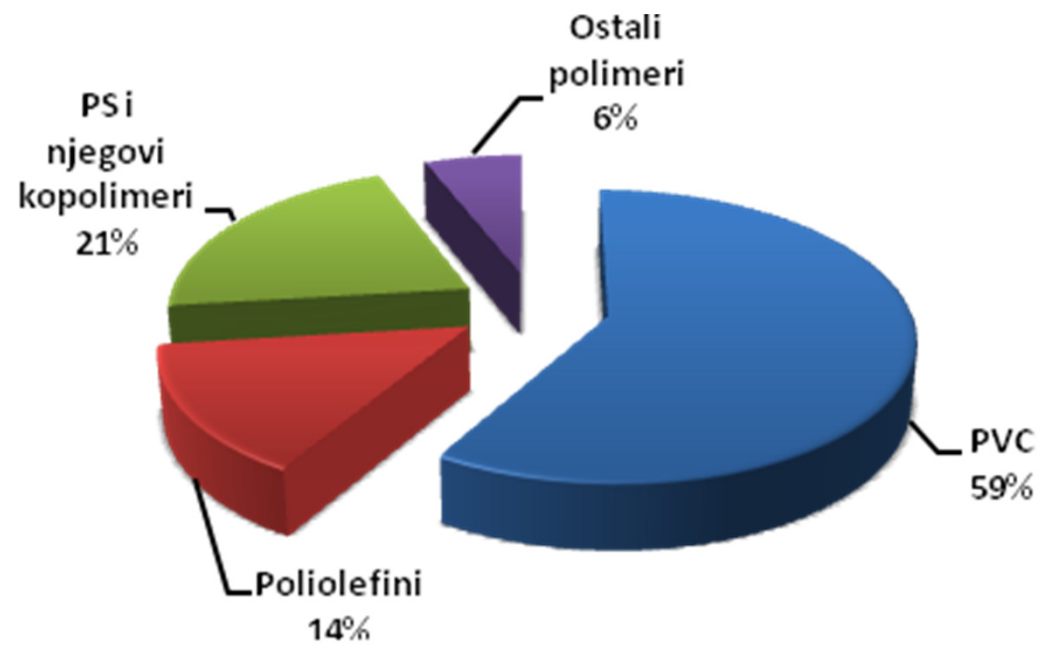
MAZIVA



- dodatci kojima se **snizuje trenje** radi smanjivanja površinskog trošenja i adhezije (**vanjska maziva**) i olakšavanja preradbe (**unutrašnja maziva**)
- maziva često **poboljšavaju svojstva proizvoda**
 - sjajnost
 - toplinsku stabilnost tijekom preradbe
 - stabilnost na svjetlost
 - otpornost prema degradaciji korozivnim sredstvima i prema apsorpciji vode
 - bolju disperzivnost punila, bolja električna, optička i mehanička svojstva, itd.
- primjeri maziva
 - stearinska kiselina i njezine Ca, Li, Be, Al, Pb, itd. soli
 - prirodni voskovi
 - mikrokristalasti parafini visokog tališta - kako bi se izbjegla pojava zamućenja i masnog opipa gotovog proizvoda
 - mineralna i biljna ulja
 - kitova mast - koristi se za uvođenje teflonskog praha u neke proizvode



Primjena maziva u polimerima



MAZIVA



Polimeri su sačinjeni od dugačkih makromolekulnih lanaca različite veličine i raspodjele

- relativno su viskozni i „ljepljivi” iznad temperature taljenja
- uloga maziva jest **sniženje sila trenja** između:

polimera - polimera

polimera - metala

polimera - punila

punila - punila

punila - metala



Uloga maziva

- **sprečavanje lijepljenja polimera za metalne dijelove alata** u strojevima za preradbu, to su **vanjska maziva**
- **VANJSKA MAZIVA** - uglavnom se ne miješaju s polimerom i stvaraju mazivi sloj između polimera i metalnih površina
- primjer: **parafini, poliolefini, organski fosfati, visokomolekulne masne kiseline, alkoholi, amini i amidi s više od 12 ugljikovih atoma u lancu**
- **UNUTRAŠNJA MAZIVA** - nazivaju se pseudoplastifikatorima, odnosno visokotemperaturnim plastifikatorima
 - mješljivi su s polimerom pri povišenoj temperaturi preradbe, ali su ograničene mješljivosti pri normalnim temperaturama
 - primjer: **glicerol-monostearat, cink-stearat i dr.**



Uloga maziva

- druga važna uloga jest **osiguravanje unutrašnjeg podmazivanja polimera tijekom preradbe** kako bi se poboljšalo tečenje taline polimera i smanjilo trenje između lančanih segmenata
- to omogućava – napr. **homogenizaciju smjese polimera i aditiva pri višim temperaturama** tijekom procesa zamiješavanja
 - ova kombinacija funkcija rezultira **boljom zaštitom opreme od oštećivanja**, a istovremeno **osigurava lagano odvajanje od stjenki kalupa**
- različiti su pristupi razmišljanja o svojstvima, funkciji i podjeli maziva
- *napr.* vjeruje se da se **unutrašnja maziva u PVC-u** za razliku od plastifikatora nalaze na površini PVC-a u formi čestica ili "nakupina" koje tvore aglomerate PVC lanaca tijekom polimerizacije koji se ponašaju kao neovisne jedinice tijekom tečenja polimera
- tako maziva doista djeluju kao ulja tijekom podmazivanja a sferni aglomerati klize direktno na sloj maziva
- sa rastaljenim polimerom rastaljeno mazivo može tvoriti ili **homogenu fazu** ili **smjesu dviju razdjeljenih kapljevina** ovisno o njihovoj mješljivosti



Odabir maziva

• važno je uzeti u obzir da

1. postoje **izvjesne interakcije između maziva i ostalih aditiva u polimerima** (stabilizatori, punila, itd.), koje mogu dovesti do neželjenih utjecaja - **kalanja polimera, pretjeranog podmazivanja** što rezultira lošijim svojstvima zbog prevelikog sljepljivanja čestice s česticom i čestica s metalom tijekom zamiješavanja

2. **način i uvjeti preradbe** polimerne smjese mogu utjecati na afinitet i brzinu migracije maziva

Mazivo također treba imati sljedeće karakteristike:

1. da ima *dugačke ugljikovodikove lance s krajnjim polarnim skupinama*

2. da mu je *talište* toliko da je površina filma na površini polimernih čestica dovoljno čvrsta

- napr. mazivo koje se preporučuje za ekstruziju PVC mješavine kod **165°C** ima **talište između 100 i 120 °C**

- uporaba maziva **s nižim talištem neće dovesti do stvaranja dovoljno čvrstog filma**, a maziva **s višim talištem neće dovesti do stvaranja filma**

MAZIVA



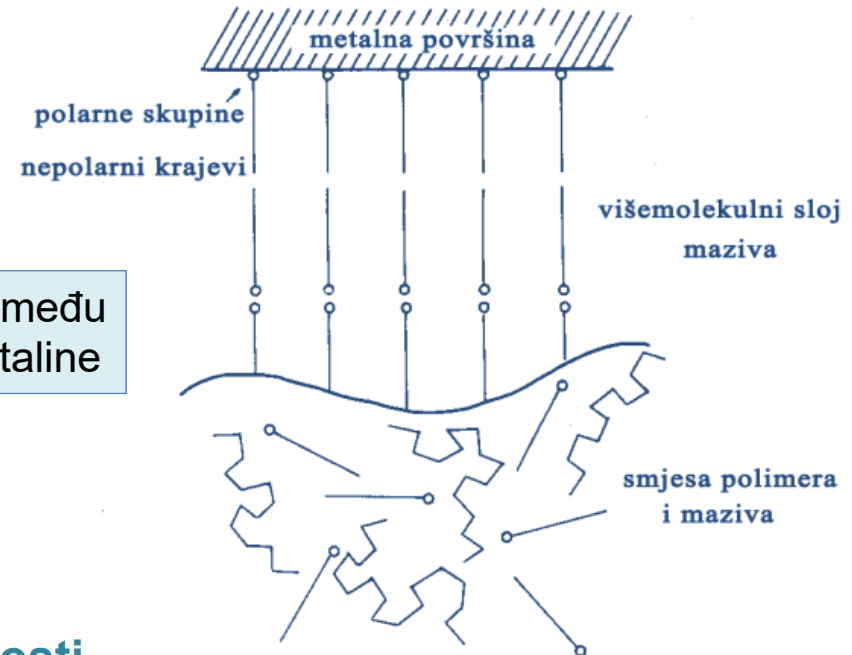
Podjela maziva prema specifičnom djelovanju

• dvije osnovne skupine:

a) vanjska maziva

b) unutrašnja maziva

Granični sloj maziva između metalne površine i polimerne taline



• a) **VANJSKA MAZIVA**

- **tvori niske topljivosti u polimeru**

- **djelomično se izlučuju iz unutrašnjosti**

- stvaraju zaseban sloj između polimera i metalne površine opreme za preradbu

- polarni krajevi i molekule maziva čvrsto se adsorbiraju na površinu metala, **tvore stacionarni sloj molekula** maziva koje tada iniciraju stvaranje većeg broja molekulnih slojeva

- jakost veza između molekula maziva i metalne površine **ovisi o prirodi metalne površine**



b) UNUTRAŠNJA MAZIVA

- **tvori koje imaju dobar afinitet s polimerom i snizuju njegovu viskoznost u rastaljenom stanju**
- ona **smanjuju toplinu nastalu djelovanjem trenja**

• vanjska maziva *produljuju vrijeme plastificiranja* PVC mješavina unutrašnja maziva *ga skraćuju*

• većina maziva uglavnom zadovoljavaju funkcije, unutrašnjeg i vanjskog podmazivanja

• granica afiniteta između polimera i maziva predstavlja kriterij ove dvije vrste maziva

• mazivo počinje djelovati kao vanjsko mazivo **iznad određene koncentracije**

• ako je afinitet prema polimeru ograničen, mehanička svojstva polimera s mazivom ovisiti će o koncentraciji maziva sve dok se ne dostigne granični afinitet ⇒ **u tom slučaju te tvori djeluju kao plastifikatori**



Podjela maziva prema kemijskoj strukturi

1. Zasićeni ugljikovodici

- efikasnost im raste s porastom duljine lanca
- **kruti parafinski voskovi**

2. Masne kiseline

- djeluju uglavnom kao vanjska maziva
- **stearinska kiselina**

3. Alkoholi visoke molekulne mase

- razmatraju se kao unutrašnja maziva
- **cetil stearil alkohol**, komercijalnog naziva Stenol PC

4. Metalni sapuni

- vanjska su maziva
- najefikasnijih sredstava za odvajanje od kalupa
- **Li, Sr, Ca, Al, Ba, Pb itd. stearati**



Podjela maziva prema kemijskoj strukturi

5. Voskovi

- **esteri masnih kiselina i monofunkcionalni alkoholi visoke molekularne mase**
- dva dugačka lanca povezana s polarnom skupinom
- voskovi dobiveni djelomičnom saponifikacijom montanske kiseline, estera s C_{28} i C_{32} lancima, stearil sterata
- **montanski esteri na osnovi estera, kiselina i soli duljih lanaca (C_{24} do C_{34})**

6. Monoesteri masnih kiselina

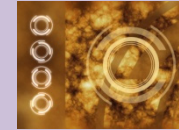
- pokazuju dobra svojstva prešanja
- djeluju kao sekundarni plastifikatori i utječu na mehanička svojstva polimera
- **butil i oktil stearati**

7. Djelomično esterificirani polifunkcionalni alkoholi masnih kiselina

- djeluju kao unutrašnja maziva
- **glicerol monoricinoleat, masne kiseline monoestera**

MAKROMOLEKULNI MODIFIKATORI

(DODATCI ZA POVEĆANJE ŽILAVOSTI)



- upotrebljavaju za poboljšanje nekih fizikalnih svojstava, uglavnom mehaničkih svojstava polimera
- nalaze široku primjenu u smanjenju osnovnih polimernih defekata u staklastom stanju
 - otpornosti na udar (povećanje žilvosti)
 - i kao modifikatori reoloških svojstava polimernih talina

• uvođenje makromolekulnih modifikatora u staklaste polimere provodi se zamiješavanjem u rastaljenom stanju ili polimerizacijom cijepljenjem (graft)

- polimerizacija cijepljenjem se upotrebljava kada zamješavanje u talini ne daje zadovoljavajuća svojstva
- primjer - dobivanje **PS povećane udarne žilavost HIPS**
 - dodatak makromolekulnog modifikatora - stiren-butadienska guma (SBR)
 - uvođenje aditiva se provodi polimerizacijom
- da bi se povećala žilavost bez znatnijeg smanjenja čvrstoće, potrebno je stvoriti dvofazni sustav, u kojem se osim polimera, nalazi i elastomerna komponenta

MAKROMOLEKULNI MODIFIKATORI

(DODATCI ZA POVEĆANJE ŽILAVOSTI)

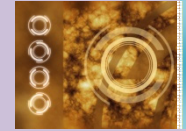


- polimerne mješavine pripravljene zamiješavanjem u talini, predstavljaju manje ili više homogene smjese
- **polimer-polimer mješavine** dijele se na:

mješljive > djelomično mješljive > nemješljive

kompatibilne > gotovo kompatibilne > nekompatibilne

- termin **kompatibilan**
 - odnosi se na opisivanje jednofaznog ponašanja polimer-polimer mješavina **s dobrom adhezijom između konstituenata, srednjom vrijednošću mehaničkih svojstava**, jednostavnog zamiješavanja i **svojstava sličnih** onima **blok ili graft kopolimera**



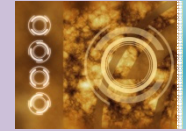
Homogenizacija polimer-polimer sustava

• osnovni kriteriji u određivanju međusobne miješljivosti polimera su:

1. razlika parametara topljivosti polimera
2. svojstva polimerne otopine
3. razlika polarnosti polimera
4. ponašanje polimer-polimer mješavine kao jednofaznog sustava
5. pravilna raspodjela funkcionalnih skupina uzduž lanca i stupanj kristalnosti

MAKROMOLEKULNI MODIFIKATORI

(DODATCI ZA POVEĆANJE ŽILAVOSTI)



Modifikatori udarne žilavosti staklastih polimera

Klorirani polietilen (CPE)

- vrlo koristan za ojačanje PVC-a
- svojstva tih modifikatora žilavosti ovisi o njihovoj molekularnoj masi, stupnju grananja ishodnog PE, temperaturi i stupnju kloriranja, te o pravilnoj raspodjeli atoma klora uzduž PE lanaca

Etilen(vinil acetat) kopolimeri (EVA)

- može se dobiti u vrlo velikom području sastava
- to su nisko molekularni vosokvi, elastomeri i plastomeri
- poznata je EVA du Pont proizvođača - komercijalnog naziva Elwax 150
- kopolimer sadrži oko 37 masenih % vinil acetata
- PE i PP niske i visoke gustoće mogu se ojačati dodatkom EVA kopolimera

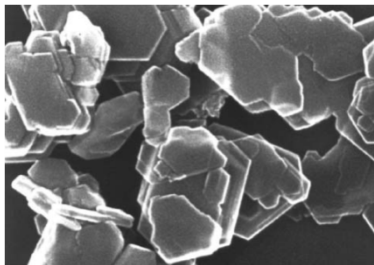
Akrilni i metakrilni elastomeri, MBS i ABS terpolimeri

- primjer: **poli(butil akrilat) i poli(izooktil akrilat)**
- to su polimeri niskog staklišta (ispod -50°C) i ne mogu se koristiti kao modifikatori žilavosti PVC-a, jer se previše lijepe za metalnu površinu

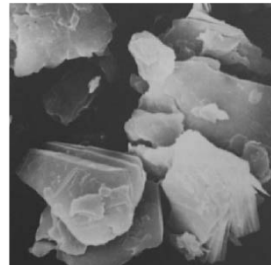


PUNILA

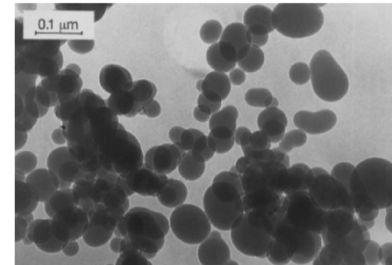
- fino dispergirani, praškasti, pločasti ili kuglasti dodatci, te vrlo kratka vlakna, što se dodaju polimerima u relativno maloj količini, obično **5 do 25%**
- punilima mogu mijenjati i poboljšavati različita osnovna svojstva polimera: **čvrstoća, tvrdoća, žilavost, trošivost, tečljivost, električna vodljivost, sposobnost električne i toplinske izolacije, postojanost oblika, korozivnost** itd., te **sniziti cijena** polimernog materijala
- npr. **kalcijev karbonat** (kreda, dolomitno brašno) pojeftinjuje različite plastomerne proizvode, povećava udarnu rasteznu žilavost, a poli(vinil kloridu) povećava i samogasivost
- **kaolin i listićasti silikati (talk, tinjac)**
 - upotrebljavaju se i kao ojačavala, povećavaju antikoroziivnost, čvrstoću i elektroizolacijska svojstva termoreaktivnih polimera i plastomera



kaolin



talk



pirogena silika

PUNILA, OJAČAVALA, SREDSTVA ZA VEZIVANJE



- **prirodne i sintetske vrste silicijevog dioksida**

- amorfna i mikrokristalna vrsta, kvarcit, kremeni pijesak, dijatomejska zemlja
- služe za punjenje plastomera, termorekativnih polimera i elastomera, povećavaju čvrstoću, tvrdoću i žilavost te smanjuju trošivost materijala

- **barijev sulfat** - teško punilo za poliuretane

- **kalcijev sulfat** kao bezbojno punilo za plastomere i termoreaktivne polimere

- **čada** - daje vodljivost polimernim smjesama te povećava kemijsku i toplinsku postojanost

- **higroskopno drveno brašno** - snizuje gustoću termoreakta, 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, kalcijev silikat, molibden disulfid, perlit, pluto, itd.**



Razlikuju se dvije vrste polimernih kompozita

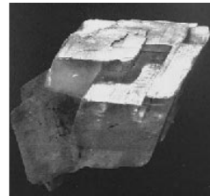
1. kompoziti visokih uporabnih zahtjeva

- u ovom slučaju polimer enkapsulira ojačavalo (kontinuirano vlakno) kako bi se proizveo odgovarajući oblik i struktura
- polimer predstavlja minorni konstituent (20-50% volumnih) a kompozit je u obliku laminata

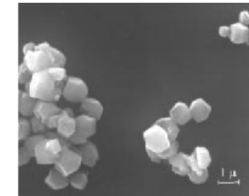
2. kompoziti nižih uporabnih zahtjeva

- u ovom slučaju svojstva kompozita bliska su onim nepunjenog polimera, kao glavnog konstituenta
- kratka vlakna ili čestice punila dodaju se u malim količinama - 5-25% vol. s namjerom poboljšanja fizikalnih svojstava polimera i boljim svojstvima prerade

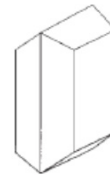
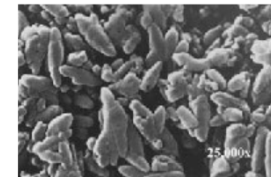
PUNILA, OJAČAVALA, SREDSTVA ZA VEZIVANJE



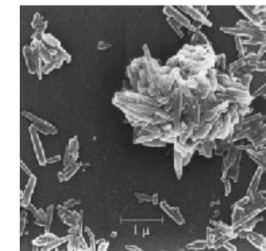
trigonalni romboedarski kalcit



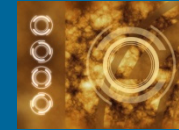
trigonalni skalenoedarski kalcit



ortoromboedarski aragonit



Različiti kristalni oblici kalcijevog karbonata



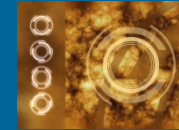
OJAČAVALA

- za razliku od punila, koja se polimerima dodaju u manjoj količini, **ojačavala se ugrađuju u polimernu osnovu u mnogo većoj količini (50 do 80%)**, tako da se bitno mijenjaju mehanička svojstva polimernih proizvoda, u prvom redu čvrstoća
- osnovu ojačavala 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 ojačavala najčešće se primjenjuju **staklena vlakna**
- primjena staklenih vlakana kao ojačavala uvrstila je nezasićene poliestere među najvažnije konstrukcijske materijale za gradnju čamaca, stupova, cijevi, ploča itd.
- vlakna drugih tvari - kao što su **ugljik, grafit, kremen, aluminij, poliamidi, poliakrilonitril, poliesteri, viskoza, te oksidi, karbidi i legure različitih metala**



SREDSTVA ZA VEZIVANJE (PRIANJALA)

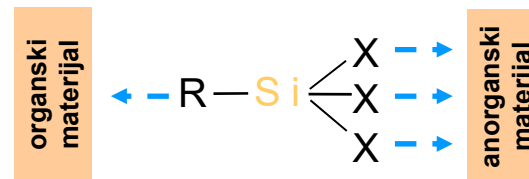
- radi što **bolje adhezivnosti**, boljeg kontakta između punila (ili ojačavala) i polimera, dodaju se prianjala, odnosno sredstva za povećanje međusobne adhezije ili sredstva za vezivanje
- adhezija polimera i punila ili ojačavala najčešće je slaba – hidrofilna punila miješaju se s hidrofobnim polimerima
- obradbom punila i ojačavala stearinskom kiselinom, propionskom kiselinom ili površinski aktivnim tvarima mijenjaju se svojstva međupovršine u kompozitu
- kao prianjala upotrebljavaju se hidrolizirajući alkoksidi aluminijski, silicij i titana
- prednost im je što se mogu dodati neposredno u smjesu punila, ili ojačavala i polimera, pa ranija obrada nije nužna



SREDSTVA ZA VEZIVANJE (PRIANJALA)

Silani

- silani su sredstva za vezivanje specifične kemijske strukture
- to su molekule koje **sadrže centralni atom silicija Si** za koji su vezane dvije vrste reaktivnih skupina
 - **alkoksi skupine** koje mogu biti kloro, metoksi, etoksi, metoksietoksi itd. i
 - **organo-funkcionalna skupina** R koja može biti vinilna, amino, kloro, epoksi, itd.



Mehanizam vezivanja silana

- ove dvije vrste skupina pokazuju različitu reaktivnost
- **alkoksi skupine** mogu reagirati s anorganskim materijalom a
- **organo-funkcionalna skupina** s organskim materijalom kao što je polimer
- za određenu primjenu silani se odabiru ovisno o funkcionalnim skupinama (reaktivnim skupinama) koje se bolje slažu s kemijskom strukturom polimera

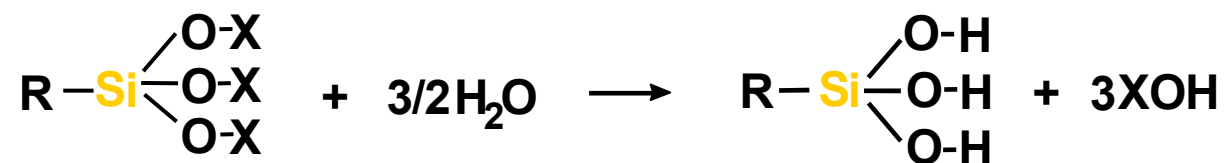
PUNILA, OJAČAVALA, SREDSTVA ZA VEZIVANJE



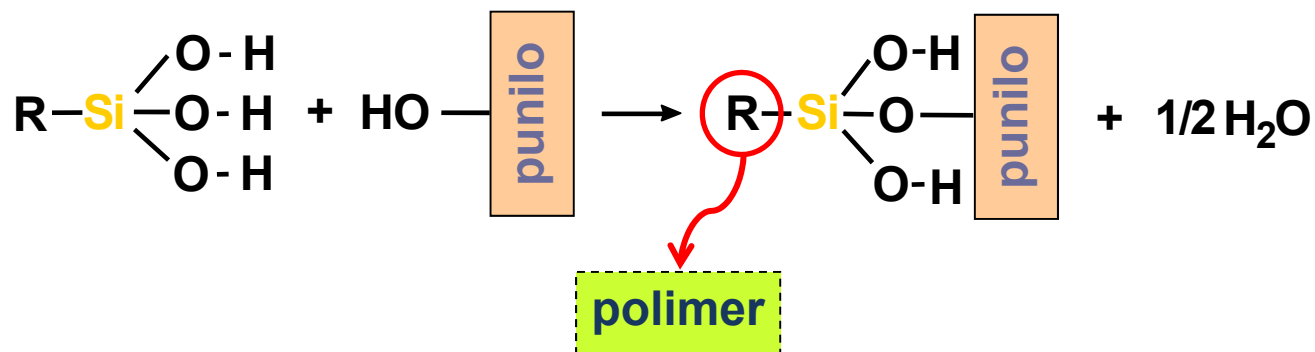
SREDSTVA ZA VEZIVANJE (PRIANJALA)

Veživanje silana za anorgansku i organsku fazu

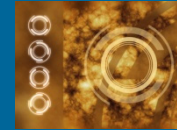
- u **1. stupnju** - odvija se **reakcija hidrolize** u kojoj **alkoksi skupine silana reagiraju s vodom** (dovoljna je vlaga prisutna na površini punila) pri čemu nastaju **silanoli** (odnosno silanolne skupine) uz **izdvajanje alkohola**:



- u **2. stupnju** - koji predstavlja **reakciju kondenzacije**, **silanoli reagiraju s OH skupinama prisutnim na površini punila** pri čemu se stvaraju **siloksanske veze** između silana i punila, a **oslobađa se voda**:



PUNILA, OJAČAVALA, SREDSTVA ZA VEZIVANJE



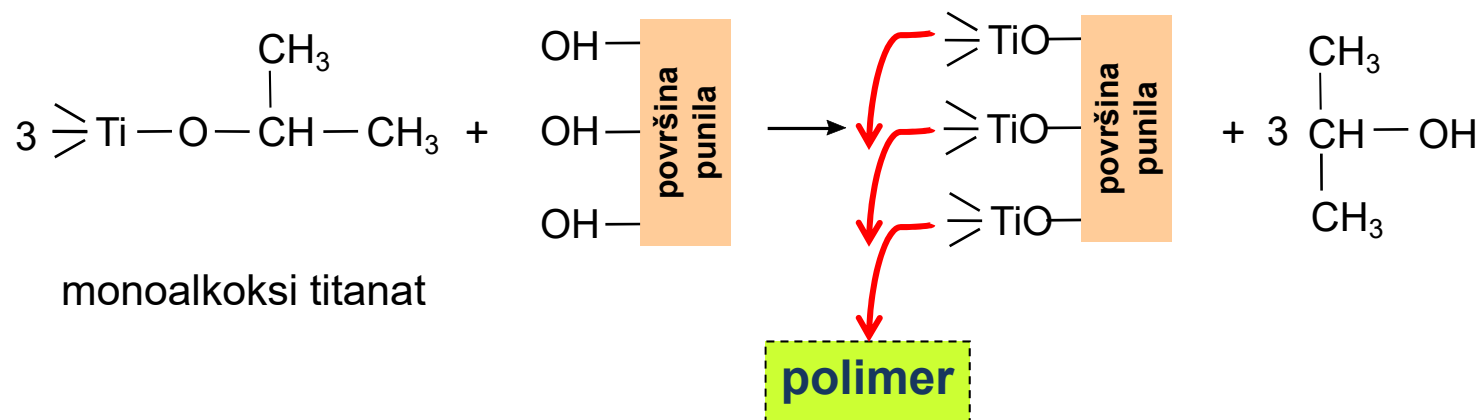
SREDSTVA ZA VEZIVANJE (PRIANJALA)

Organotitanati

- organotitanatni spojevi - tvore molekulne mostove na međupovršini anorgansko punilo i polimerna matrica
- imaju prednost jer stvaraju samo monomolekulni sloj na površini
- odsutnost višemolekulnih slojeva na međupovršini i kemijska struktura titanata mijenjaju energiju površine čestica punila i na taj način snižavaju viskoznost polimera u odnosu na ostale vrste sredstava za vezivanje

Mehanizam vezivanja titanata

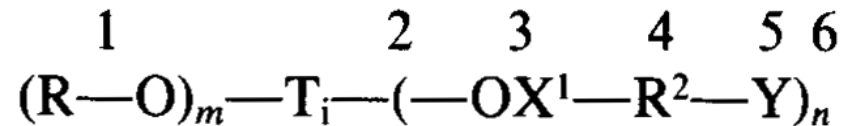
- površine punila i organotitanata može se prikazati





TITANATI

- učinkovitost titanata zasniva se na strukturi koja ima šest funkcija:



gdje su:

m = 1, n = 3 za monoalkilni tip

m = 4, n = 2 za koordinacijski tip

m = 1, n = 2 za kelatni tip

Funkcija 1

- $(R-O)_m$ je sposobna formirati kemijsku vezu između molekule titanata i površine punila, a kao rezultat postiže se bolje adhezija

Funkcija 2

- odnosi se na sposobnost molekula titanata da transesterificiraju
- to uključuje stvaranje kemijskih veza između titanata i polimerne matrice koja sadrži na primjer skupine kao što su - COOH i OH.
- titanati mogu gelirati poliestere i epokside a umrežuju alkide, čak i one koji nemaju nezasićenja u osnovnom lancu titanata

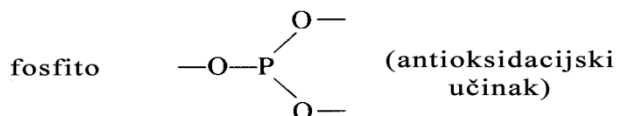
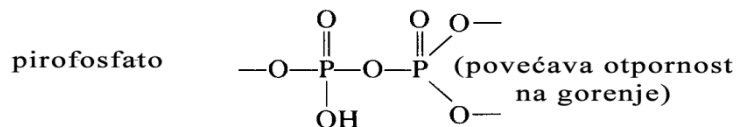
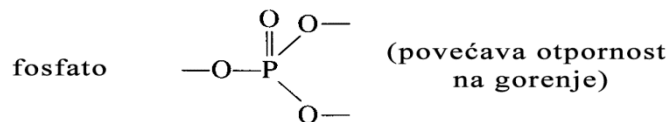
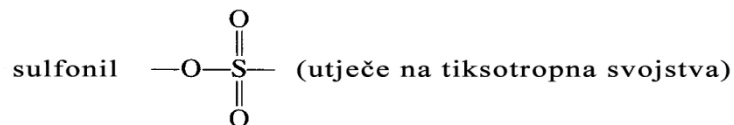
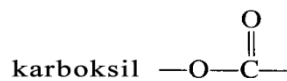
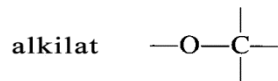
PUNILA, OJAČAVALA, SREDSTVA ZA VEZIVANJE



TITANATI

Funkcija 3

- povezuje dio titanatne molekule odmah nakon vezivanja za centar titana što rezultira specifičnim utjecajem, otpornosti prema hidrolizi, transesterifikacijsku aktivnost i toplinsku stabilnost titanata
- taj dio molekule može se prikazati sljedećim skupinama



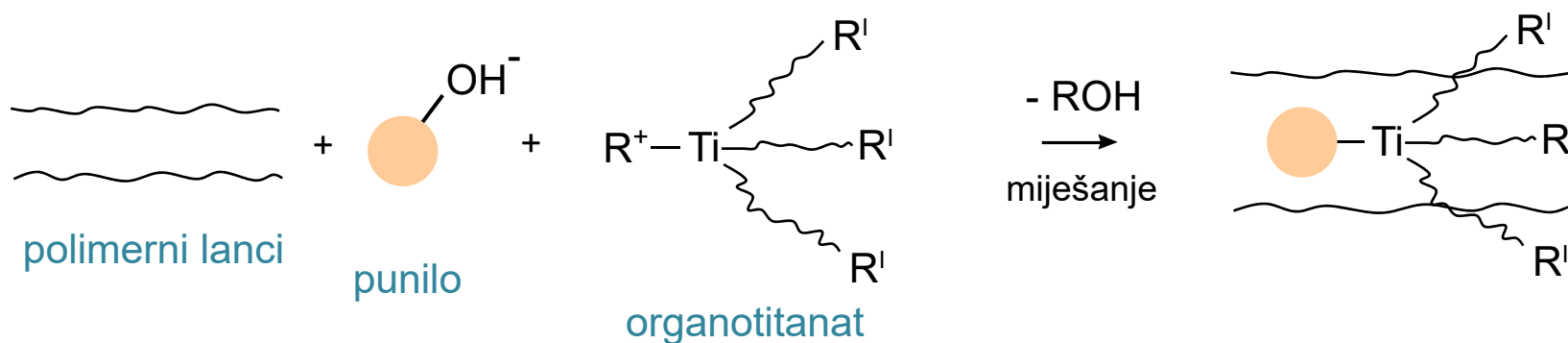
PUNILA, OJAČAVALA, SREDSTVA ZA VEZIVANJE



TITANATI

Funkcija 4

- karakterizira osnovni dio organskog lanca
- njegova duljina, njegova struktura i njegova priroda utječu na energiju površine i viskoznost - na primjer, dugački lanac djeluje kao unutrašnje mazivo i snizuje viskoznost, a površina punila postaje organofilnija i hidrofobnija, što rezultira poboljšanjem rastezних svojstava i udarne žilavosti
- prisutnost dugačkih lanaca u titanatu omogućava ispreplitanje lanaca s polimernim molekulama i porast van der Waalsovih sila između dviju specija (slika)
- organske lančaste molekule su odgovorne za kapljevito stanje organotitanata
- prisutnost fenilnih skupina osigurava kompatibilnost s aromatskim spojevima i omogućava reakcije umreživanja



Ilustracija funkcije 4 s monoalkoksi titanatom



TITANATI

Funkcija 5

- omogućava stvaranje veza između supstrata sposobnog da tvori umreženja s termoreaktivnom smolom

Funkcija 6

- omogućava vezivanje triju organskih skupina s titanom što vodi do sljedećih prednosti:
 1. Trostruka funkcionalnost u odnosu na monofunkcionalni trialkoksisilan
 2. Povećava se potencijalna djelotvornost organske faze

ovih šest čimbenika čini organotitanate visoko učinkovitim sredstvima za vezivanje

USPORIVAČI GORENJA



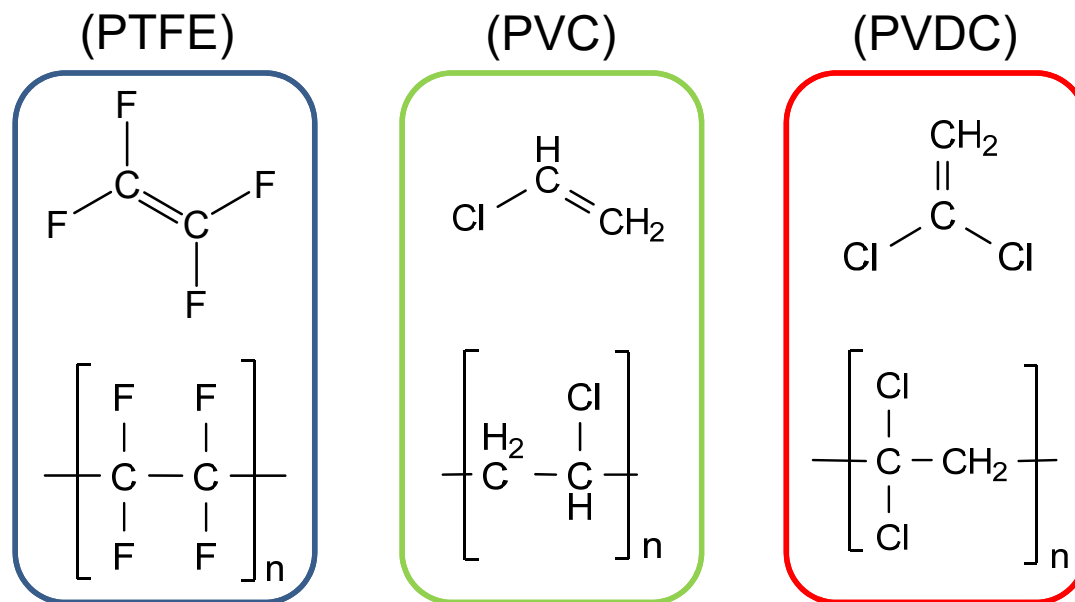
SREDSTVA ZA SMANJENJE GORIVOSTI (USPORIVAČI GORENJA)

- **gorenje plastike** - vrlo ozbiljan problem koji ograničava njihovu primjenu u građevinskoj, automobilskoj, avionskoj industriji, rudnicima itd.
- **većina** osnovnih komercijalnih **polimera je zapaljivo**
- **gorenje plastike je kompleksan fenomen** koji uglavnom ovisi o:
 - kemijskoj strukturi polimera i
 - o nekim fizikalnim čimbenicima
- zapaljivost plastike je osobito ozbiljan problem kada osnovni polimeri podliježu **depolimerizaciji pri čemu nastaju zapaljivi monomeri ili aktivni produkti**
- takvi polimeri su npr.:
 - polistiren (PS)
 - poli(metil metakrilat) (PMMA)
 - polioksimetilen (POM)
 - prirodna guma (NR) itd.

USPORIVAČI GORENJA



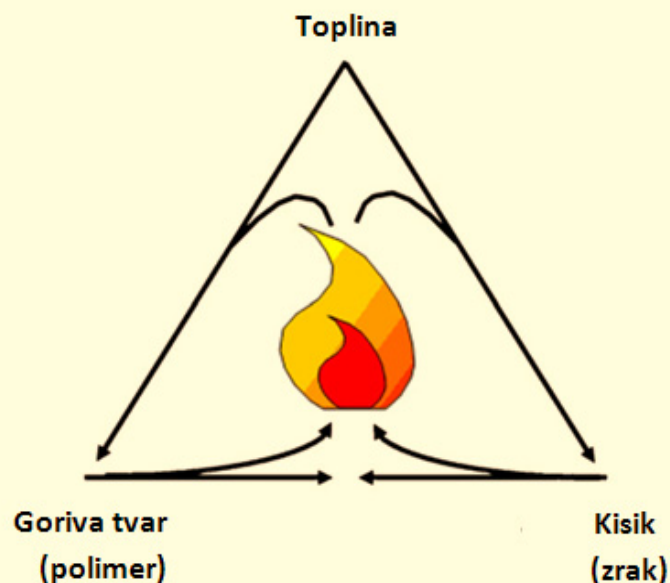
- prisutnost negorivih elemenata kao što su:
klor (Cl), dušik (N), silicij (Si) i fosfor (P)
u polimernim lancima snižava njihovu zapaljivost i njihovo samozapaljenje
npr. klorirani polietilen (CPE), poliamidi (PA), poliakrilonitril (PAN)
- neki polimeri su **potpuno otporni na zapaljivost** budući su im lanci sačinjeni uglavnom od **ugljika i nezapaljivih elemenata**, kao što su:
politetrafluoroetilen (PTFE), polivinil klorid (PVC), poliviniliden klorid (PVDC)
i klorirani PVC (CPVC), koji se gase odmah nakon što se uklone iz plamena





Osnovni uvjeti ciklusa gorenja -Trokut gorenja

trokut gorenja (*engl. fire triangle*)



- za proces gorenja potrebna su tri čimbenika: **toplina** (energija), **goriva tvar** (gorivo) i **tvar koja podržava gorenje** (kisik-zrak)

- uz pretpostavku da sva tri čimbenika tvore pravilan omjer unutar **trokuta gorenja** započeti će proces gorenja

- **izostajanjem jednog** od navedena tri čimbenika ne dolazi do gorenja

USPORIVAČI GORENJA



Kondenzirana faza

Zona 1 → polimerni sloj u kojem se odvija mali dio reakcije oksidacije

Mezofaza

Zona 2 → površinska zona, u kojoj se odvija toplinska oksidacija

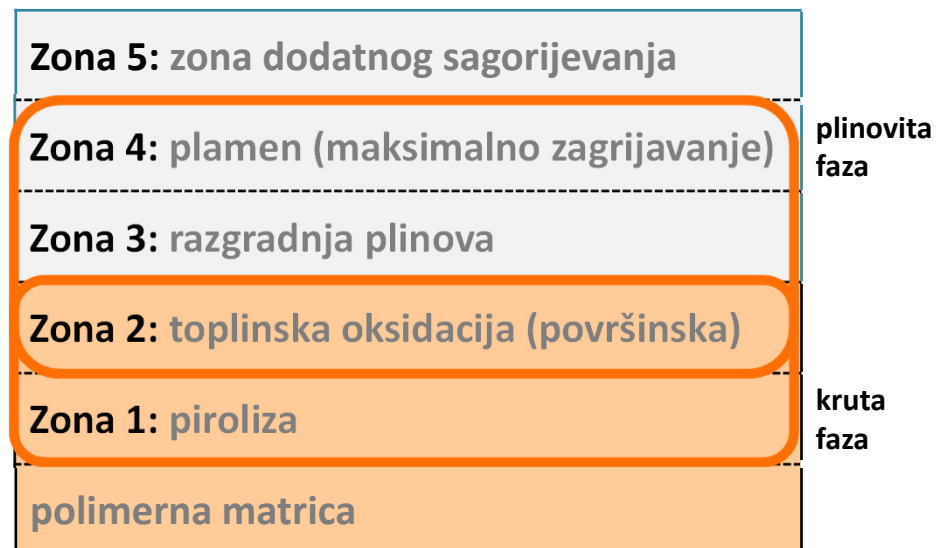
Plinovita faza

Zona 3 → nisko-molekulni produkti nastali u prethodnim zonama miješaju se sa zagrijanim zrakom i razgrađuju se ili oksidiraju s kisikom ili s radikalima koji nastaju gorenjem

Zona 4 → koncentracija degradacijskih produkata dovoljna je da poveća plamen - oslobađa se veći dio toplinske energije, i stvara se svjetlosno zračenje

Zona 5 → raste koncentracija produkata sagorijevanja, zona naknadnog sagorijevanja – ovdje se završavaju reakcije oksidacije

Shematski prikaz područja sagorijevanja gorućeg polimera

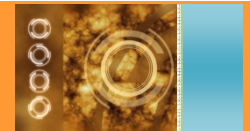


USPORIVAČI GORENJA



Na koji način se može smanjiti gorenje plastičnih materijala:

- 1. Snižanjem koncentracije ugljikovodikovih sekvencija razjeđivanjem polimera** - npr. dodatkom punila
- 2. Snižanjem koncentracije kisika** ili ograničavanjem njegovog pristupa polimeru - korištenjem negorivih premaza, aditiva koji troše kisik ili karboniziranih aditiva
- 3. Uklanjanjem topline** u zoni sagorijevanja pomoću:
 - a) inertnih plinova ili punila
 - b) aditiva sposobnih za endotermne reakcije kao što su dehidratacija, dehidroklorinacija, dekarboksilacija itd.
 - c) sniženjem temperature taljenja sustava ili sniženjem viskoznosti taline polimera
 - d) povišenjem toplinske vodljivosti plastičnih materijala



4. Snižanjem koncentracije zapaljivih monomera nastalih depolimerizacijom (stirena, metil metakrilata):

- a) sniženjem brzine pirolize - kao što je navedeno kod 3b (punilo) i 3c (aditiv koji se endotermno razgrađuje)
- b) reakcijom monomera na dvostrukim vezama - kako bi se dodatno stvorio stabilni spoj ili reakcije umreživanja

5. Usporavanjem (inhibicijom) propagacije lanca reakcijama eliminacije atomarnog kisika i aktivnih radikala

- a) reakcijama rekombinacije u prisutnosti katalizatora
- b) korištenjem sredstava za smanjenje gorivosti odnosno usporivača gorenja koji stvaraju manje aktivnih čestica

6. Uklanjanjem karbena:

- a) kataliziranjem reakcija terminacije
- b) djelovanjem usporivača gorenja

USPORIVAČI GORENJA



PODJELA SREDSTAVA ZA USPORAVANJE GORENJA (USPORIVAČA GORENJA)

Namjena sredstava za usporavanje gorenja jest **inhibicija** (usporavanje) ili **zaustavljanje procesa gorenja** polimera

Usporivači gorenja mogu djelovati na dva načina:

➔ FIZIKALNO

- a) hlađenjem
- b) stvaranjem zaštitnog sloja ili
- c) razrjeđenjem gorive tvari

➔ KEMIJSKI

- reakcijama u
- a) kondenziranoj ili
 - b) plinovitoj fazi

Reakcije se mogu odvijati tijekom različitih procesa gorenja polimera (zagrijavanja, pirolize, zapaljenja, propagacije toplinske razgradnje) i na taj način spriječiti gorenje polimera.

USPORIVAČI GORENJA



FIZIKALNO djelovanje

a) hlađenjem b) stvaranjem zaštitnog sloja ili c) razrjeđenjem gorive tvari

a) hlađenjem

- **endotermnom razgradnjom** nekih usporivača gorenja **troši se toplina što rezultira sniženjem temperature i hlađenjem reakcijskog medija ispod temperature gorenja polimera**
- **primjer:** aluminijev trihidrat (ATH) i magnezijev hidroksid (MDH), započinju s oslobađanjem vodene pare kod oko 200 do 300°C - ova važna endotermna reakcija poznata je kao "odvođenje topline,,

b) stvaranjem zaštitnog sloja

- neki usporivači gorenja vode **nastajanju zaštitnog krutog ili plinovitog sloja između plinovite faze gdje se odvija izgaranje i krute faze gdje se odvija toplinska razgradnja (degradacija) - takav zaštitni sloj ograničava prienos tvari, poput plinova izgaranja i kisika**
- kao rezultat nastanka zaštitnog sloja **količina razgradnih plinova se značajno smanjuje** - u tom slučaju se gorivi plinovi mogu fizikalno razdvojiti od kisika, te se na taj način sprječava nastavak procesa gorenja

USPORIVAČI GORENJA



FIZIKALNO djelovanje

a) hlađenjem b) stvaranjem zaštitnog sloja ili c) razrjeđenjem gorive tvari

c) razgradnjom usporivača gorenja uz nastajanje inertnih plinova (H₂O, CO₂, NH₃, itd.) smjesa plinova izgaranja se razrjeđuje, što smanjuje koncentraciju reagensa i moguće zapaljenje

USPORIVAČI GORENJA



KEMIJSKO djelovanje

reakcijama u **a)** kondenziranoj ili **b)** plinovitoj fazi

Usporivači gorenja tijekom kemijske modifikacije procesa gorenja mogu reagirati u kondenziranoj ili plinovitoj fazi.

a) u kondenziranoj fazi, moguće su dvije vrste kemijskih reakcija uvjetovanih djelovanjem usporivača gorenja:

- 1) usporivači gorenja mogu ubrzati kidanje polimernih lanaca** - u tom slučaju polimer kapa i na taj način se miče iz zone djelovanja plamena
- 2) usporivač gorenja može uzrokovati nastajanje karboniziranog (čada) ili staklastog sloja na površini polimera**, kemijskom pretvorbom razgrađenih polimernih lanaca - karbonizirani ili staklasti sloj djeluju poput fizikalnog izolatora između plinovite i kondenzirane faze

USPORIVAČI GORENJA



KEMIJSKO djelovanje

reakcijama u **a)** kondenziranoj ili **b)** plinovitoj fazi

b) mehanizam nastajanja slobodnih radikala procesom gorenja može se zaustaviti uvođenjem usporivača gorenja koji **preferirano otpuštaju specifične radikale** (npr. Cl· i Br·) **u plinovitoj fazi**

- ovi **radikali mogu reagirati s izrazito reaktivnim specijama** (kao što su H· i OH·) **i tvoriti manje reaktivne ili čak inertne molekule**
- ovakva modifikacija reakcija gorenja vodi do značajnog sniženja temperature a time i do smanjenja nastanka gorive tvari

USPORIVAČI GORENJA



Usporivači gorenja mogu se podijeliti u dvije osnovne skupine:

Nereaktivne usporivače gorenja:

- **obično se uvode tijekom procesa preradbe** i u tom stupnju ne reagiraju s polimerom, već **reagiraju pri povišenim temperaturama**, na početku gorenja
- to su obično mineralna punila, hibridi ili organski spojevi, koji mogu biti i makromolekule
- koriste se za poliolefine, PVC, PVA, PVAL, PS i njihove kopolimere, itd.

Reaktivne usporivače gorenja:

- **obično se uvode tijekom sinteze** (kao npr monomeri ili polimeri) ili u naknadnim -reakcijskim procesima (npr. kemijskim cijepljenjem)
- takvi usporivači gorenja **uključeni su u polimernom lancu**
- npr. tetrabromodien, pentabromofenol, heksabromoftalni anhidridi, polioli koji sadrže fosfor i halidi
- uglavnom se primjenjuju za poliestere, poliuretane i epoksidne smole

USPORIVAČI GORENJA



Usporivači gorenja (retardanti)

- kemijski spojevi koji mijenjaju reakcije pirolize polimera ili reakcije oksidacije na način da ih usporavaju (inhibiraju)
- **u praksi** se koriste **smjese usporivača gorenja** kako bi se kombinirale različite vrste djelovanja
- to su uglavnom spojevi **fosfora, antimona, aluminija** i spojevi koji sadrže **bor, klor i brom**
- manje su zastupljeni spojevi koji sadrže olovo, cink, silicij, cirkonij, kositar, bizmut, sumpor i selen

Većina interesantnih sredstava za usporavanje gorenja može se podijeliti u slijedeće skupine:

1. Sredstva koja sadrže derivate fosfora
2. Sredstva koja sadrže klor
3. Sredstva koja sadrže antimonov oksid
4. Mineralni usporivači gorenja

USPORIVAČI GORENJA



1. Sredstva koja sadrže derivate fosfora

- djeluju u **krutoj fazi** i u **plinovitoj fazi**
- mogu se podijeliti prema oksidacijskim stanjima elemenata u:
 - fosfate $((RO)_3PO)$
 - fosfite $((RO)_3P)$
 - fosfonite $(RO)_2PR'$
 - fosfinate $((RO)R'_2PO)$
 - fosfin okside (R_3PO)
 - fosfine (R_3P) i
 - fosfonijeve soli (R_xPX)
- **tvori koje sadrže fosfor** - tijekom toplinske degradacije polimera stvaraju stabilnu poli(meta-fosforu kiselinu) koja stvara izolirajući i zaštitni površinski sloj između polimera i plamena
- njihov **utjecaj na usporavanja gorenja ovisi o koncentraciji i kemijskoj strukturi** tj. toplini razgradnje tih spojeva
- spojevi koji sadrže fosfor niskog oksidacijskog stanja znatno su učinkovitiji

USPORIVAČI GORENJA



2. Sredstva koja sadrže klor

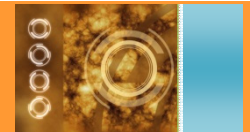
- **efikasnost** ovih sredstava **ovisi o jakosti veze ugljik-halogen**
- Relativna učinkovitost alifatskih halida snižava se sljedećim redom:

alifatski bromidi > alifatski kloridi = aromatski bromidi > aromatski kloridi

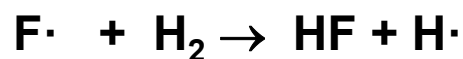
- aromatski bromidi imaju višu temperaturu razgradnje (250-300°C) nego alifatski bromidi (200-250°C)
- **uloga halida** je da **stvara inhibitorску reakciju sniženjem energije aktivacije** ispod one koja odgovara reakciji propagacije
- halid reagira s jako aktivnim slobodnim radikalima i tvori produkte sagorjevanja manje reaktivnosti i halidne radikale koji mogu regenerirati aktivne halide
- brzina reakcije regeneracije je izrazito važna zbog efikasnosti reakcije inhibicije; snižava se s prirodnom halogena na sljedeći način:



USPORIVAČI GORENJA



- **alkil jodidi su vrlo nestabilni** kao usporivači gorenja a **fluoridi su tako reaktivni** da stvaraju vodikove radikale:

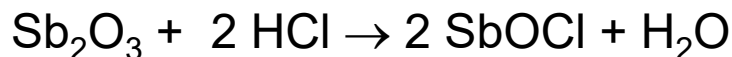
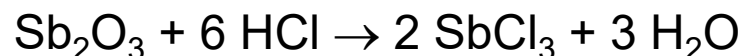
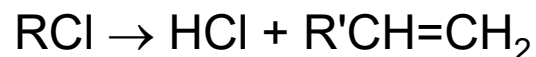


- vodikovi radikali su sami jako reaktivni pa djeluju kao inhibitori
- općenito se kao usporivači gorenja koriste samo **organski bromidi i kloridi**
- njihova učinkovitost ovisi o lakoći kojom stvaraju vodikove halide
- **učinkovitost halida raste** kada se zamješavaju s peroksidima (uglavnom brominima) ili s Sb_2O_3 (uglavnom kloridi)
- sinergijski učinak tih smjesa je specifičan ovisno o vrsti polimera
- na pr. smjesa brom-peroksid koristi se za PS, dok se klor- Sb_2O_3 par koristi kod poliolefina
- brom- Sb_2O_3 kombinacija također pokazuje sinergijski učinak u nekim slučajevima



3. Sredstva koja sadrže antimonov oksid

- **antimonov oksid** je osnovni spoj u većini retardantskih sustava
- kada se koristi sam, njegova učinkovitost nije dovoljna, ali, u kombinaciji s halidima, uglavnom kloridima, **stvara sinergijske smjese** visoke učinkovitosti
- eksperimentalni rezultati su pokazali da je **najbolji omjer Sb : Cl 1 : 3**
- napr. antimonov oksid - alkil(aril) kloridni sustav djeluje na zagrijavanje prema sljedećem mehanizmu:



- hlapivi $SbCl_3$, smanjuje stvaranje radikala u plamenu i također jače utječe na oksidacijski proces i na taj način terminira gorenje
- s fosfornim spojevima, potpomaže karbonizaciju polimera

USPORIVAČI GORENJA



4. Mineralni usporivači gorenja

- različita **mineralna punila**, pa čak i inertna mogu utjecati na svojstva polimera tijekom gorenja na sljedeće načine :
 - mogu **smanjiti sadržaj produkata izgaranja**
 - mogu **mijenjati toplinsku vodljivost gotovog materijala** i sva njegova temofizikalna svojstva
 - mogu **mijenjati viskoznost gotovog materijala**
- navedena djelovanja mogu indirektno utjecati na svojstva polimera tijekom gorenja a neki minerali se koriste kao specifični usporivači gorenja zbog njihovih svojstava pri visokim temperaturama
- najčešće korišteni **mineralni usporivači gorenja** su **metalni hidroksidi** (osobito **aluminijev i magnezijev hidroksid**), ugljikokarbonati i cink borati.
- ova anorganska punila pokazuju direktno fizikalno usporavanje gorenja
- s porastom temperature ova **punila se endotermno razgrađuju i zbog toga apsorbiraju energiju (toplinu)**
- izuzev apsorpcije topline, oni **oslobađaju negorive molekule (H₂O, CO₂) koje razrjeđuju plinove izgaranja**, a mogu stvarati i zaštitni staklasti sloj

USPORIVAČI GORENJA



SINERGIJSKO DJELOVANJE USPORIVAČA GORENJA

- kombinacijom usporivača gorenja često se postiže sinergijski ili antagonistički (suprotan) učinak
- kako bi postigli **bolje djelovanje usporivača gorenja** nužno je razviti **sustav** različitih usporivača gorenja **koji pokazuju odgovarajuće sinergijsko djelovanje**
- sinergija je postignuta kada je **djelovanje smjese aditiva učinkovitije** nego djelovanje **pojedinačnog aditiva**
- smanjenje gorivosti polimernih materijala može se postići jednom ili više kemijskih i/ili fizikalnih reakcija koje se odvijaju u plinovitoj ili kondenziranoj fazi
- sinergijsko djelovanje može se ostvariti kombinacijom mehanizama usporavanja gorenja, kao što je **nastajanje čađe** (karboniziranog sloja) pomoću usporivača gorenja koji sadrže fosfor u kombinaciji s reakcijom fosfornog usporivača gorenja **u plinovitoj fazi**, ili kombinacijom usporivača gorenja koji djeluju jednakim mehanizmima čime se pojačava njihovo djelovanje, npr. kada oba aditiva djeluju u kondenziranoj fazi

<https://www.youtube.com/watch?v=d5udld-dGIM&t=22s>

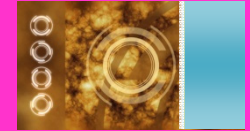
<https://www.youtube.com/watch?v=Y1oafYp1HuQ>

<https://www.youtube.com/watch?v=5HVwWQDRZJs>

BOJILA I PIGMENTI



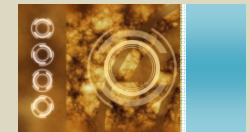
PJENILA



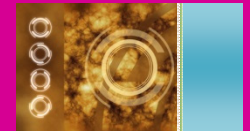
ANTISTATICI



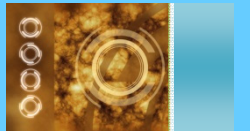
ANTIOKSIDANSI



SVJETLOSNI STABILIZATORI



BIOCIDI



BOJILA I PIGMENTI

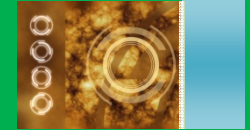


- **bojenje** je jedan od koraka preradbe brojnih plastičnih materijala
- **amorfni polimeri** dobro propuštaju svjetlost i **prozirni su** dok **kristalni polimeri** pokazuju **bijelo zamućenje ili neprozirnost**
- u počecima proizvodnje plastike, bojila su se koristila kako bi se prikrila žutoća ili smeđi ton plastike
- u današnje vrijeme bojila se koriste uglavnom iz **estetskih razloga**

Prirodna boja polimera

- prozirni poput vode - amorfni polimeri (PS, PMMA i dr.)
- bijelo neprozirni polimeri visoke kristalnosti (HDPE, PA)
- žuti poput jantara - polimeri fenolnih spojeva
- žute nijanse posljedica su i razgradnje polimera

BOJILA I PIGMENTI



Pigmenti

- pigmenti su netopljivi obojeni supstrati u praškastom obliku
- pigmenti daju plastici vanjski izgled
- važnu ulogu kod pigmenata imaju raspršivanje svjetlosti i refleksija
- osnovni zahtjev za pigmente je veličina čestica pigmenata i refrakcijski indeks
 - **Anorganski pigmenti**
 - **Organski pigmenti**
 - **Metali (praškasti metali)**

Bojila

- topljiva u organskim otapalima, mješljiva su s polimerima i raspoloživa u širokoj paleti nijansi
- bojila su kompleksne organske tvari kromofori, topljive u polimerima koje ne utječu na prozirnost polimera
- u polimeru se raspodjeljuju na molekulnom nivou
- absorbiraju određene valne duljine iz vidljivog dijela spektra a ostatak propuštaju kroz polimer

BOJILA I PIGMENTI



Anorganski pigmenti

- uključuju 75% pigmenata koji se koriste u polimernoj industriji

Prirodni anorganski pigmenti

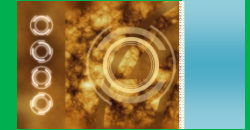
- kreda 
- gips
- željezni (III) oksid 
- limonitna glina (kaolin) – željezna ruda
 $\text{FeO(OH)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 
- grafit (polimorf elementa ugljika)



Sintetički anorganski pigmenti

- lithopone – mješavina barijevog sulfata i zinkovog sulfida
- titanijev dioksid 
- krom i kadmijeva narančasta 
- kadmijeva crvena 
- željezni oksid 
- kobalt plava 
- kromov oksid (zelena)





Organski pigmenti

ugljik (carbon black), ftalocijanini, quinakridoni, perleni, antrakinoni, azo i azo kondenzacijski pigmenti, pirozolon

Ugljik (čađa, carbon black)

- najčešće se koristi od svih pigmenata, ima visoku sposobnost prekrivanja i poboljšava mehanička svojstva polimera

Azo pigmenti

- drugi po redu koji nalaze široku primjenu u polimerima, dijele se na: spojeve azo-bojila i metalne azo-spojeve

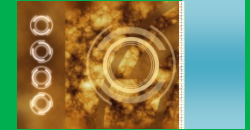
Ftalocijanini

tvore najvažniju skupinu organskih pigmenata
uglavnom se sastoje od plavih i zelenih pigmenata

- imaju dobru stabilnost prema svjetlu, dobru otpornost prema kemikalijama, visoku sposobnost prekrivanja, ne utječu na prozirnost plastika
- mogu dovesti do skupljanja materijala kada se koriste za bojenje poliolefina



BOJILA I PIGMENTI



Organski pigmenti

Piralozonska crvena

- koristi se za bojenje PVC i gume zbog svjetlosne stabilnosti, također je toplinski stabilna ali pokazuje tendenciju da migrira na površinu



Quinakridoni

- sve se više koriste jer predstavljaju seriju lila, crvenih i zlatnih nijansi
- nalaze široku primjenu kod PVC lakova za automobilsku industriju



Antrakinoni

- posebno se koriste za žuto i plavo bojenje ali samo kada je važna prozirnost, stabilnost boje, toplinska i svjetlosna stabilnost

Praškasti metali

- praškasti metali kao što su: **aluminij, bakar i bronca** koriste se kao pigmenti
- neki od njih reagiraju s polimerima te obojeni materijali postaju mutni



Kriteriji odabira pigmenata

Gustoća

- mala razlika gustoće između pigmenta i polimera

Sposobnost prekrivanja

- sposobnost prekrivanja ovisi o razlici indeksa refrakcije između pigmenta i polimera
- što je viši indeks refrakcije pigmenta u odnosu na polimer – veća je sposobnost prekrivanja

Veličina, oblik i raspodjela čestica

- raspodjeljenost, sposobnost prekrivanja, nijanse boja i mehanička svojstva određena su veličinom čestica pigmenata

Snaga prekrivanja

- sposobnost pigmenata, da se dodatkom male količine pigmenta dobiju dobra svojstva obojenja

BOJILA I PIGMENTI



Vlaženje

- vlaženje je povezano sa sposobnošću veziva da ukloni suvišak vlage i uklopke zraka na površini čestica pigmenta

Stabilnost prema svjetlosti

- uglavnom ovisi o kemijskoj strukturi pigmenta

Kemijske reakcije

- primjena pigmenata uključuje i sporedne kemijske reakcije s polimerom i drugim dodacima

Kompatibilnost

- određivanje raspodjeljenosti i morfologije pigmenata u polimeru
- ne samo zbog kompatibilnosti s polimerom, već i s drugim dodacima

BOJILA I PIGMENTI

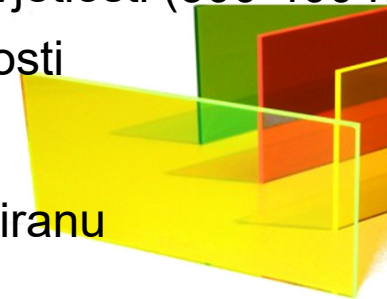


Specijalna bojila

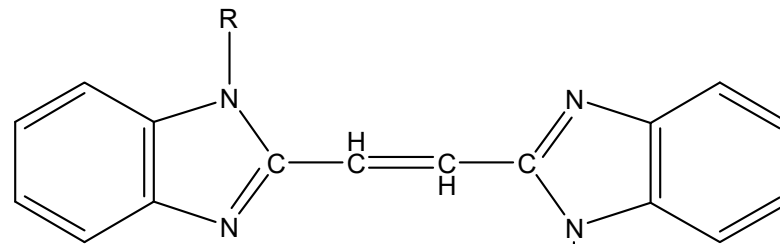
- Fluorescentna bojila (svjetleća bojila)
- Fosforescentna bojila
- Sedefasta bojila (koncentrati bojila koji daju lister učinak)

Fluorescentna bojila

- su tvari koje propuštaju vidljivu svjetlost ali apsorbiraju dio UV svjetlosti (300-400 nm)
- apsorbirana energija se emitira pod osvjetljenjem u obliku svjetlosti veće valne duljine



Ta bojila su uglavnom spojevi koji sadrže najmanje jednu konjugiranu dvostruku vezu



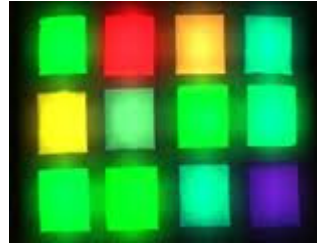
1,2-di-(1-alkil-2-benzimidazolil)-eten



BOJILA I PIGMENTI



Fosforescentna bojila



- su sposobna da pohrane okolnu svjetlosnu energiju i da zatim otpuštaju tu energiju pri veći valnim duljinama što je vidljivo u mraku
- fosforescentna bojila su često anorganskog podrijetla, općeg sastava koji obično sadrži cink, kadmijev sulfid ili kalcijev stroncijev sulfid



Sedefasta bojila

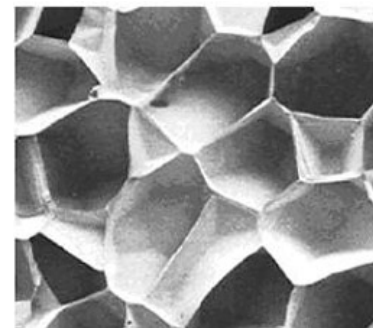
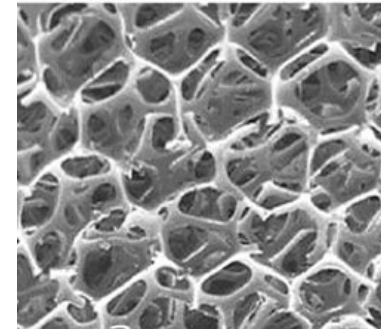
- nisu osjetljiva na pojedine valne duljine
- sedefati izgled je posljedica vanjske refleksije i unutrašnjeg raspršivanja ili raspršivanja svjetlosti
- ti uvjeti se postižu kontrolom veličine i oblika sedefastih kristala





.... su dodatci koji se upotrebljavaju u proizvodnji pjenastog (ekspandiranog) polimernog materijala, tj. takvog koji je šupljikave, saćaste strukture

- te tvari zagrijavanjem stvaraju unutar polimerne osnove mjehuriće plina, koji iz nje izlaze tvoreći **otvoreni tip šupljina** (ćelija)
- te pjene su poznate i kao **pjene niske gustoće**
- ili ostaju uklopljeni u stvrdnutom polimeru - **zatvoreni tip šupljina**
- poznate su kao **pjene visoke gustoće**
- svaka **šupljina** (ćelija) u pjenama **visoke gustoće** predstavlja zračnu barijeru – što rezultira boljim izolacijskim svojstvima





Podjela pjenila

Fizikalna pjenila

- su tekućine niskog vrelišta (pentan, heptan, diklormetan, triklorfluorometan) topljive u polimeru, koje zagrijavanjem ili sniženjem tlaka isparavaju

Kemijska pjenila

- se raspadaju zagrijavanjem uz oslobađanje plina (dušik, ugljikov dioksid), a industrijski su najpoznatiji azodikarbonamid, azo-bis(izobutironitril), benzensulfanil hidrazin itd.

Fizikalna pjenila

- dodatak plinovitog N_2 u otopinu ili talinu rezultira nastajanjem šupljina izlaskom N_2 iz otopine ili taline
- dodatak tekućina kod sobne temperature koje imaju nisko vrelište, tekućina isparava zagrijavanjem ili kemijski oslobađa toplinu

alifatski ugljikovodici

- pentan, metilen klorid, trikloro-fluorometan ili freon 11



Kemijska pjenila

- spojevi koji se razgrađuju djelovanjem topline pri čemu se oslobađa velika količina plinova
 - N_2 , CO_2 , CO, voda, amonijak, H_2 , itd.
 - ponekad se dodaju aktivatori kako bi se osigurala niža temperatura razgradnje i kako bi se oslobodila veća količina plina pri nižoj temperaturi
- **ranija pjenila**
 - soda bikarbona, koja oslobađa CO_2
 - ostali karbonati i nitrati koji oslobađaju vodik ili dušik
- za neke visoko temperaturne plastomere mogu se koristiti **organski spojevi**
 - toluen sulfonil hidrazin
 - oksibis benzen sulfonil hidrazid
 - toluen sulfonil semikarbazid
 - trihidrazinatrizin
 - feniltetrazol
- često se dodaju nukleacijska sredstva i površinski aktivne tvari kako bi se kontrolirala struktura šupljina



Polimeri se mogu kombinirati s plinovima

- tvore šupljine (ćelije) u polimeru što ga čini lakšim
- nazivaju se celularnim, pjenastim, ekspanziranim polimerima i pjenama
 - u elastomernim pjenama – polimer je elastomer ili guma
 - fleksibilne pjene – meke plastične matrice kao što su omekšani PVC, LDPE, PU
 - krute pjene – PS, nezasićeni poliesteri, fenolne pjene, PU
- vrsta polimerne matrice, plastomer (termoplast) ili termoreaktivni polimer predstavljaju osnov podjele pjena
- količina dodanog plina utječe na konačnu gustoću materijala
 - lake pjene – gustoće $0,01 - 0,10 \text{ g/cm}^3$
 - krute (gušće) pjene – gustoće $0,4 - 0,6 \text{ g/cm}^3$



Veličina šupljina (ćelija) važna je za prijenos mase i topline

- gustoća šupljina (ćelija) (broj ćelija po jedinici površine poprečnog presjeka ili volumena)
 - karakterizira finoću pjena
 - strukturne pjene – jezgra pjene se nalazi u sendviču između dviju kora
 - pjenjenjem se mogu dobiti nehomogene strukture

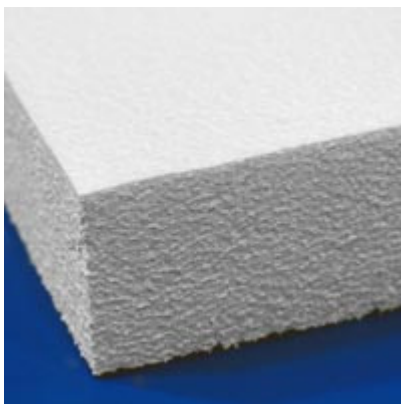
Razmještaj i raspodjele plina u celularnim polimerima odgovorni su za strukturu polimerne pjene

- otvorene šupljine - sferne ili približno sferne šupljine (ćelije) međusobno su povezane šupljine
- zatvorene šupljine - sferne ili približno sferne šupljine (ćelije) potpuno su odvojene polimerom

PJENILA



PS pjene

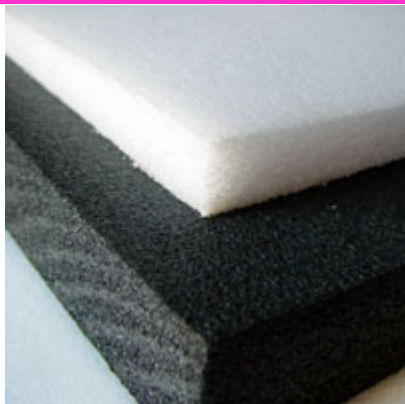


PS pjene

krute pjene - zatvorene ćelije



PJENILA

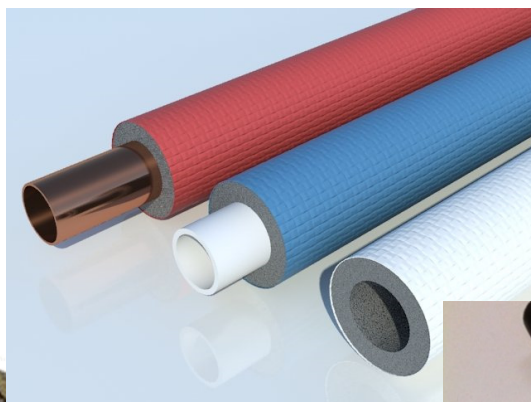
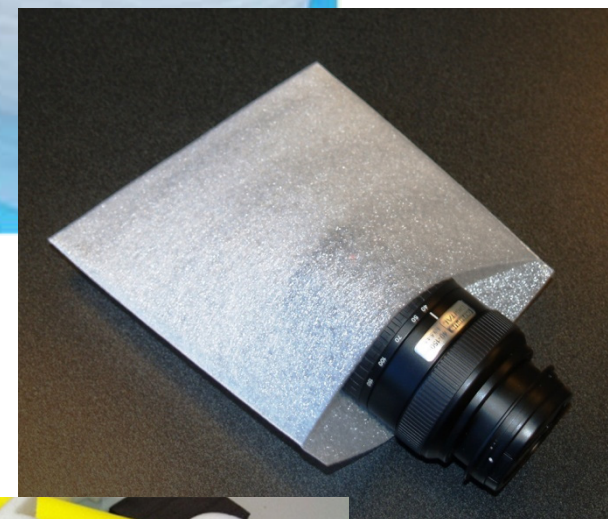
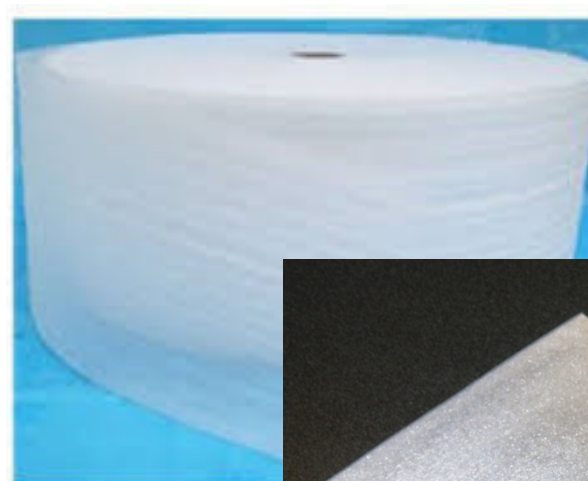


PE pjene
zatvorene ćelije



Umrežene PE pjene
zatvorene ćelije

PE pjene



PJENILA



PU pjene



PU pjene



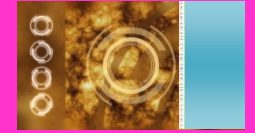


Neoprenske (polikloroprenske) pjene



Neoprenske pjene
Zatvorene ćelije





Primjena polimernih pjena

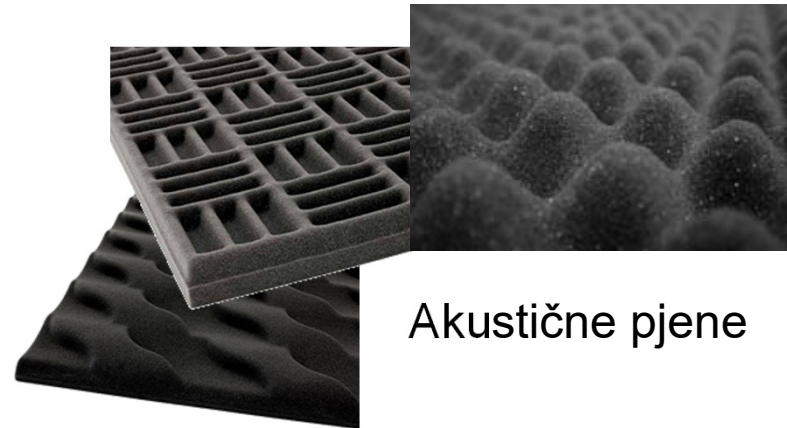
Razlikuju se:



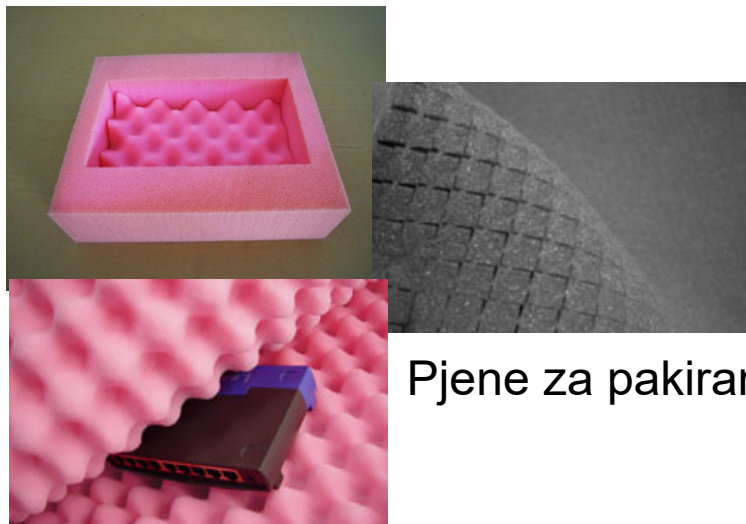
Meke pjene
Otvorene ćelije



Poliesterske pjene



Akustične pjene



Pjene za pakiranje

Ekspandirane polimerne pjene kao potencijalni materijali za tretman aneurizmi



Mikrokateter s komprimiranom pjenom uvodi se u aneurizmu gdje se zagrije pomoću lasera i ekspandira kako bi ispunila i stabilizirala defekt



Svojstva koja pjenila moraju zadovoljavati su:

1. Visoka otpornost prema razgradnji tijekom skladištenja
2. Dobar afinitet s polimerom kao bi se dobila jednolika raspodjeljenost u masi polimera
3. Maksimalnu produktivnost plinova u što kraćem roku pri temperaturi pjenjenja polimera
4. Kontroliranu brzinu razvijanja plinova neovisno o tlaku koji se koristi za preradu polimera
5. Da su neotrovna, nekorozivna i da razgradni produkti nemaju mirisa
 - ne smiju utjecati na boju i ostala fizikalno kemijska svojstva pjena
 - trebaju imati dovoljan afinitet prema polimeru i ne smiju izlaziti ili cvijetati na površini gotovog proizvoda
6. Reakcija razgradnje ne smije biti preegzotermna
7. Da im je cijena što je moguće niža



Primjer

Polistiren (PS) ili ekspanzirana polistirenska pjena (EPS)

- proizvodi se od ekspanziranih PS perlica koje su male kuglice PS-a (dijametra 0,3 – 2,3 mm) koje sadrže 3-7% pentana kao fizikalnog pjenila
- nasipna gustoća kuglica (sa zrakom) je $0,7 \text{ g/cm}^3$

Proizvodnja

- kuglice PS-a se pred-ekspanziraju u parnoj komori do gustoće $0,02-0,05 \text{ g/cm}^3$
- kuglice se ohlade i dostignu ravnotežu sa zrakom koji ulazi u šupljine
- ponovo se vraćaju u komoru i preša u konačni oblik
- formiraju se šupljine otvorenog tipa
- veliki blokovi se prešaju u kalupima a zatim se režu u ploče ili se prešaju u kalupe u konačnom obliku (čaše, ambalaža)
- može se koristiti ekstruzija u prisutnosti pjenila

ANTISTATICI



Antistatici se dodaju polimernim materijalima s namjerom da se poveća električna vodljivost površine i tako spriječi nastajanje elektrostatičkog naboja.

Većini polimernih materijala taj naboj ograničava područje primjene, posebno kao ambalaže za praškaste, zapaljive i eksplozivne tvari.

- brojni se organski makromolekulni spojevi ponašaju kao dielektrici
- obično su elektroni uključeni u kemijskim vezama lokalizirani i specifična vodljivost polimera varira od 10^{-9} do 10^{-2} S cm⁻¹ kod sobne temperature
- električna vodljivost značajno ovisi o temperaturi
- moguće je primjetiti da specifična vodljivost polimera raste iznad njegovog staklišta

- tijekom preradbe polimera može se stvoriti električni naboj na površini polimernih materijala kod procesa kao što su ekstruzija, kalendriranje izvlačenje plastičnih filmova i ploča
- elektrostatički naboj akumuliran na površini polimernog materijala vrlo je teško ukloniti zbog izrazito niske vodljivosti tih materijala

ANTISTATICI



- **Ista svojstva koja plastikama daju odlična električna svojstva čine ih i sposobnima da se statički nabiju**
 - 1) privlače prašinu – higijenski problemi
 - 2) dovode do problema u preradi – osobito s filmovima
 - 3) statičko izbijanje može dovesti do oštećivanja nekih proizvoda - mikročipova
 - 4) statičko izbijanje može uzrokovati vatru – gorivi okoliš

Mehanizmi sprječavanja nastajanja statičkog elektriciteta

- 1) Površinska primjena vanjskih antistatičkih sredstava
- 2) Uvođenjem unutarnjih elektrostatičkih sredstava
- 3) Uvođenjem vodljivih aditiva

ANTISTATICI



Prema načinu primjene antistatici mogu biti **unutrašnji** i **vanjski**

Unutrašnji antistatici

- homogeniziraju se s polimernim materijalom u koncentraciji 0,1 do 10%, pa migracijom prema površini stvaraju antistatičku zaštitu

Vanjski antistatici

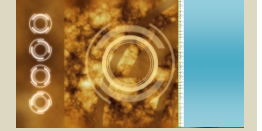
- nalaze se samo u površinskom sloju materijala, a nedostatak im je što se lagano uklanjaju
- najjednostavniji antistatik jest voda, koja se pri visokoj atmosferskoj vlažnosti adsorbira na površini i s onečišćenjima stvara vodljivi površinski film
- slično je i djelovanje nekih drugih antistatika koji sadrže hidrofilne skupine i zato lagano upijaju vlagu

s obzirom na mehanizam vodljivosti antistatici su:

ion-vodljivi → amini, kvartarne amonijeve soli, amidi i esteri fosforne kiseline
i

elektrovodljivi → praškasti metali, čađa, grafit, polieni i neki molekularni kompleksi

ANTIOKSIDANSI



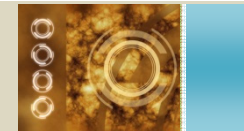
Antiksidansi su tvari koje se u malim količinama dodaju da bi zaustavile ili usporile proces oksidacijske razgradnje.

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 **oksidacijski** razgrađuju **mehanizmom slobodnih radikala** nastalih najčešće utjecajem topline ili svjetla na kisik, pa se tako **stvaraju peroksidni radikali**
- oni **lagano reagiraju** s makromolekulom ugljikovodika **stvarajući hidroksiperokside 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 ostatci katalizatora ili nečistoće, **ubrzavaju stvaranje peroksidnih radikala**

ANTIOKSIDANSI



Prema mehanizmu djelovanja **antioksidansi se mogu podijeliti u dvije skupine:**

- **spojevi koji reagiraju s ugljikovodikovim mikroradikalima** i tako zaustavljaju dalju razgradnju te
- **spojevi koji reakcijom s nastalim peroksidima stvaraju stabilne radikale i 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 **sprječava oksidacijska reakcija**, a nastali radikali antioksidansa su vrlo stabilni

ANTIOKSIDANSI



Odabir toplinskog stabilizatora ovisi o prirodi drugih aditiva kao što su plastifikatori, punila ili pigmenti koji mogu utjecati na učinak stabilizacije ili reagirati sa stabilizatorom i dovesti do neželjenih produkata i slabljenja nekih važnih svojstava.

U osnovi stabilizatori moraju zadovoljavati sljedeće:

1. utjecaj ostalih dodataka treba svesti na minimum, uključujući produkte sekundarne razgradnje koji bi mogli ubrzati razgradnju polimera ili dovesti do korozije opreme za preradbu
2. da zamijeni atom klora u labilnoj poziciji (napr u alilnu poziciju) te da tvori stabilne veze i smanji broj mjesta sposobnih da iniciraju dehidroklorinaciju
3. da modificiraju lančane reakcije i spriječe razvoj HCl-a
4. da sprječi ili ograniči stvaranje konjugiranih dvostrukih veza sekvencija adicijskim reakcijama ili da djeluje kao katalizator oksidacije kako bi se stabilizirala boja PVC-a
5. potrebno je da posjeduje afinitet prema PVC-u i da je po mogućnosti neutrovan

SVJETLOSNI STABILIZATORI



Svjetlosni stabilizatori zaustavljaju ili usporavaju razgradnju materijala djelovanjem ultraljubičastih (UV) zraka. Naime, polimerni materijali se kao i druge organske tvari, razgrađuju pod utjecajem UV zraka tako što se kidaju 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 UV zrakama, dok drugi kao polipropilen, lako podliježu razgradnji.

SVJETLOSNI STABILIZATORI



Stabilizatori sprječavaju razgradnju polimera najčešće tako da sami apsorbiraju veliki dio energije UV zraka, a zatim primljenu energiju postupno otpuštaju.

Mehanizam njihova djelovanja sastoji se u brznoj reverzibilnoj tautomerizaciji, tj. 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 zahtjeva prozirnost **čada** je, s obzirom na UV zrake, jedan od najboljih stabilizatora.

Zbog toga ona ima **važnu primjenu u proizvodnji cjevovoda, kabela, ambalaža i drugih proizvoda koji su često izloženi atmosferilijama i djelovanju sunčevih zraka.**

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

BIOCIDI

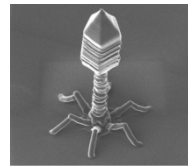


Biodegradacija polimera odnosi se na degradaciju i asimilaciju organskih polimera sa živim organizmima, uglavnom mikroorganizmima kao što su fungi, bakterije i aktinomicete.

Mikrobi



- A. plijesni
- B. kvasci
- C. gljivice
- D. bakterije
- E. alge
- F. lišajevi



Mikrobiološka korozija plastike je vrlo česta i vrlo ju je teško sprječiti. Neki polimerni materijali degradiraju pomoću živih organizama ne samo u tropskim uvjetima već i kod oceanske i kontinentalne klime.



To je slučaj plastificiranog PVC-a, PVAL-a plastificiranih glicerinom i njegovim derivatima, punjenih fenolnih smola, i polikaprolaktona i njegovih derivata.



Biopolimeri - celuloza, škrob, polipeptidi, celofan, itd. lako degradiraju mikroorganizmima.

Sintetički polimeri su općenito postojaniji na biorazgradnju, a otpornost im raste s porastom molekulske mase.

PE predstavlja dobar primjer. Polimeri postaju osjetljiviji na mikrobiološku razgradnju nakon djelovanja UV svjetlosti što rezultira cijepanjem lanaca.



BIOCIDI



Sa stanovišta zaštite okoliša otpornost nekih polimera na biorazgradnju predstavlja značajan problem.

Tendencija polimera prema biodegradaciji ovisi o sljedećem:

1. Strukturi materijala odnosno sadržaju ugljika, dušika i ostalih biogenih elemenata odgovornih za sklonost prema mikroorganizmima.

2. O uvjetima i okolišu u kojem se materijal koristi.

Biocidi predstavljaju sredstva za sprječavanje rasta mikroorganizama, a dodaju se polimerima s namjerom da se zaštite od njihovog nepovoljnog djelovanja, od biorazgradnje. Zapravo se osnovni polimer i ne razgrađuje, već se razgrađuju različiti polimerni dodatci, koji mogu poslužiti rastu mikroorganizama.

Tome posebno pogoduju dodatci koji migriraju na površinu izratka (maziva, plastifikatori, antioksidansi, stabilizatori i sl.), te dodatci koji sadrže karboksilne, hidroksilne i aldehidne skupine.

Industrijski poznati biocidi jesu složeni organski spojevi: **8-oksikinolin, živini fenilsalicilati, 2,2'-tio-bis(4,6-diklorfenol) i kvartarni amonijevi spojevi** - koji razaraju stanične membrane i drugi. **Većina biocida inhibira enzime.**

Mikrobiološka degradacija biopolimera je dobro poznat problem. Degradacija polimera je vrlo važan problem, osobito za materijale koji nalaze primjenu u medicini.



PREGLED METODA KOJE SE KORISTE ZA UVOĐENJE ADITIVA (DODATAKA) U POLIMERNU MATRICU

Plastike se obično prerađuju uz dodatke koji modificiraju njihova svojstva i karakteristike tijekom preradbe i primjene.

Homogenizacija dodataka s polimerima predstavlja vrlo važan dio tehnologije prerade u intermedijarne produkte kao što su granule, aglomerati, kuglice i ploče. To olakšava konačan proces preradbe ili povećava njihovu proizvodnju.

Miješavanje ima važnu ulogu u pripravi i preradbi plastičnih smjesa. Mogućnosti strojeva za preradbu i kvaliteta gotovog proizvoda ovise o kvaliteti i odgovarajućoj primjeni tih strojeva.

Učinkovitost preradbe se poboljšava kada se

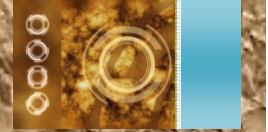
- a) optimiraju smične sile (npr. kada su materijali koji se zamiješavaju krutine);
- b) zamiješavanje provodi u manjem volumenu;
- c) kada se izbjegnu „mrtvi kutevi“.

Valja se podsjetiti da miješanje u industrijskim strojevima za proizvodnju zahtjeva dulje vrijeme nego miješanje u laboratorijskim strojevima.

METODA UVOĐENJA DODATAKA U POLIMERNU MATRICU

Ovisno o fizikalnom stanju tvari koje se miješaju i potrošnji energije procesi miješanja dijele se ovisno o fizikalnom obliku na suho, kapljevito, viskozno, elastoplastično i gumasto stanje, tablica

Fizikalni oblik konstituenata	Potrošnja energije specifičnog miješanja		Ukupna potrošnja topline (MJ kg ⁻¹)	Vrsta postupka miješanja
	kWh kg ⁻¹	kJ kg ⁻¹		
Prašak	0,01-0,02	35-80	0,1-0,2	miješalica s noževima, kuglični mlin, turbo-miješalo u fluidiziranom sloju
Kapljevina	0,01-0,02	35-80	0,1-0,2	miješalica s dva noža, vertikalni planetarna miješalica, turbomiješalica (vrtložna)
Viskozne kapljvine i prašci	0,03	100	0,3	mikser s valjcima s noževima, turbomiješalo u fluidiziranom sloju
Elastoplastike, plastike	0,2	700	2,0	ko-gnjetilice, dvopužni ekstruder, Brabender miješalica
Gume	0,37	1275	3,7	Brabender miješalica i drugi

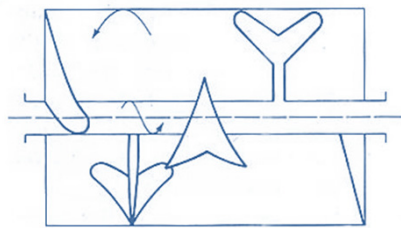


MIJEŠANJE

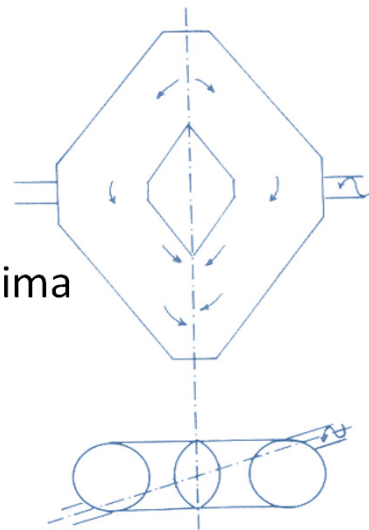
Sa stanovišta energije miješanje praškastih ili kapljeviti polimera i aditiva predstavlja najjeftiniji proces.

Specifična potrošnja energije varira od 35 do 80 kJ kg⁻¹ za miješanje suhih prašaka ili kapljeviti tvari.

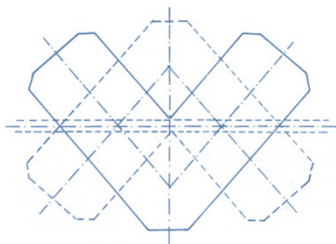
Najjednostavnija miješalica (mikser) za miješanje suhih konstituenata je miješalica s plužnim noževima, V – miješalica, i dvostruka V – miješalica



Mikser s plužnim noževima



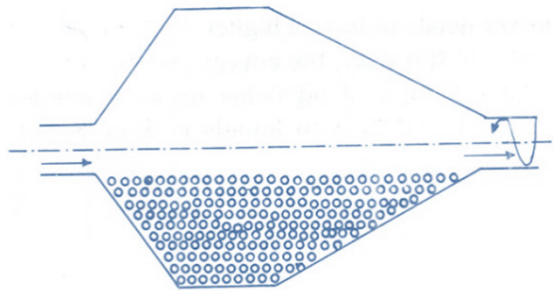
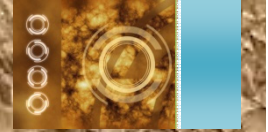
Dvostruka V - miješalica



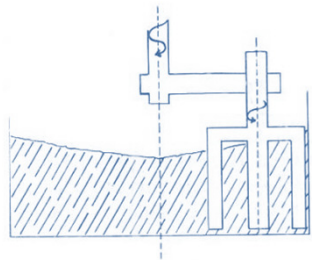
V – miješalica

Učinkovitost miješanja ovih strojeva može se poboljšati promjenom oblika noževa, promjenom oblika miješala i ugrađivanjem pregrada u miješalice.

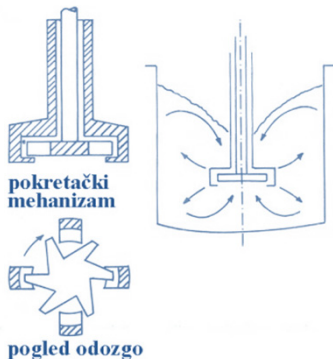
METODA UVOĐENJA DODATAKA U POLIMERNU MATRICU



Konični kuglični mlin



Vertikalna planetarna miješalica



Turbo miješalica (vrtložna miješalica) i shematski prikaz strujanja

Ukoliko je potrebno da se konstituenti istovremeno **drobe, usitnjavaju ili melju, miješanje** se može provesti u koničnom mlinu s kuglicama; djelotvorni su i rezultiraju homogenim smjesama, međutim troše više energije.

Koriste se za dobru **homogenizaciju pigmentata u plastici**, uglavnom pripremom masterbatcha namijenjenog za proizvodnju lakova.

Za **viskozne ili kapljevite ili vlažne materijale** mogu se koristiti miješalice sa sigma noževima ili vertikalna planetarna miješalica velike brzine.

Izrazito **viskozne mješavine**, zahtjevaju visoku smičnu učinkovitost ili zagrijavanje na više temperature. U tom slučaju, potrošnja energije je blizu 100 kJ kg^{-1} .

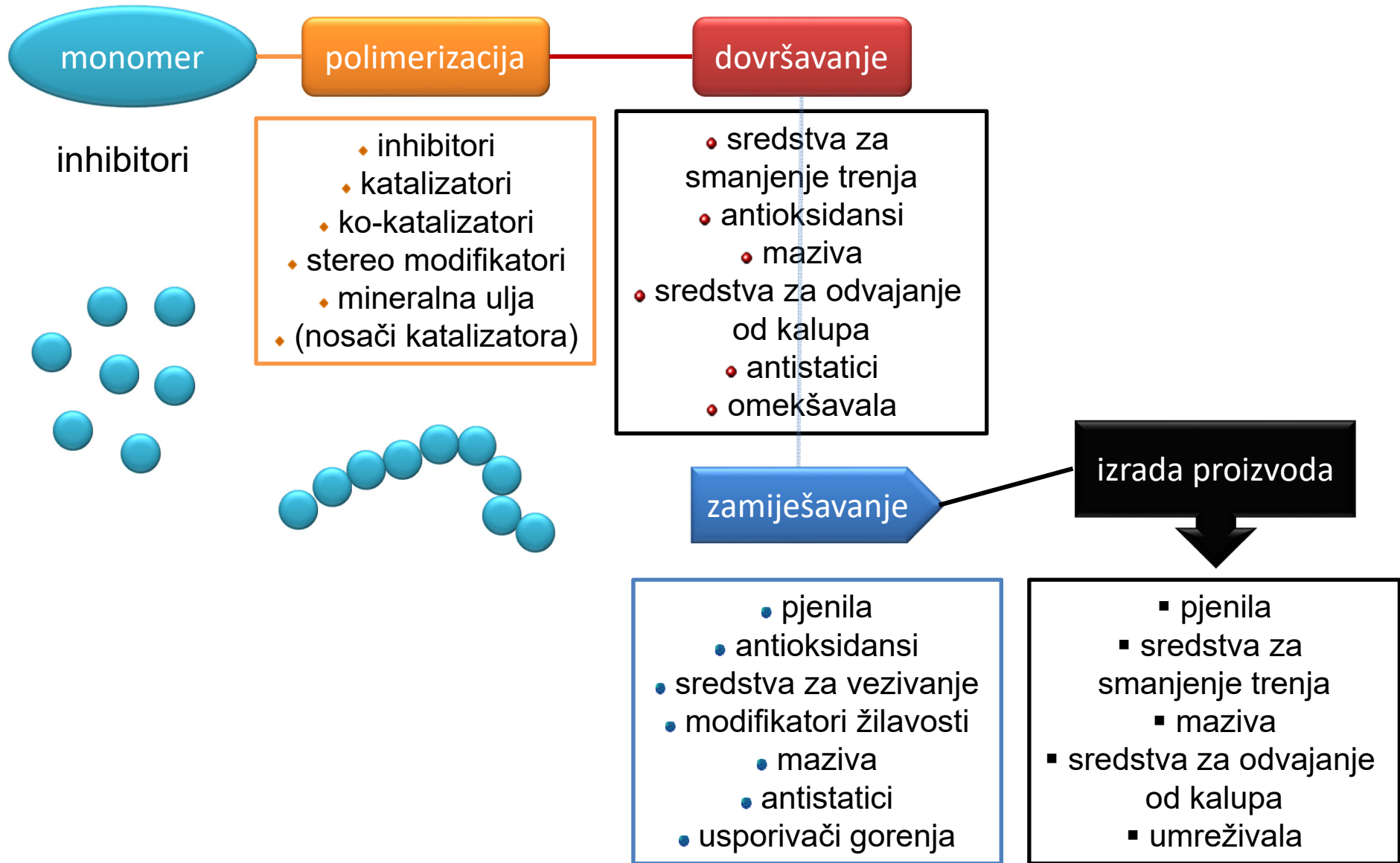
Miješanje i usitnjavanje pigmentata zahtjeva **strojeve opremljene s noževima**

dok se **miješanje praškova s kapljevinama** provodi u vrtložnoj miješalici.

PLASTIKA - FORMULACIJA



Primjena dodataka u različitim stupnjevima procesa proizvodnje polimera





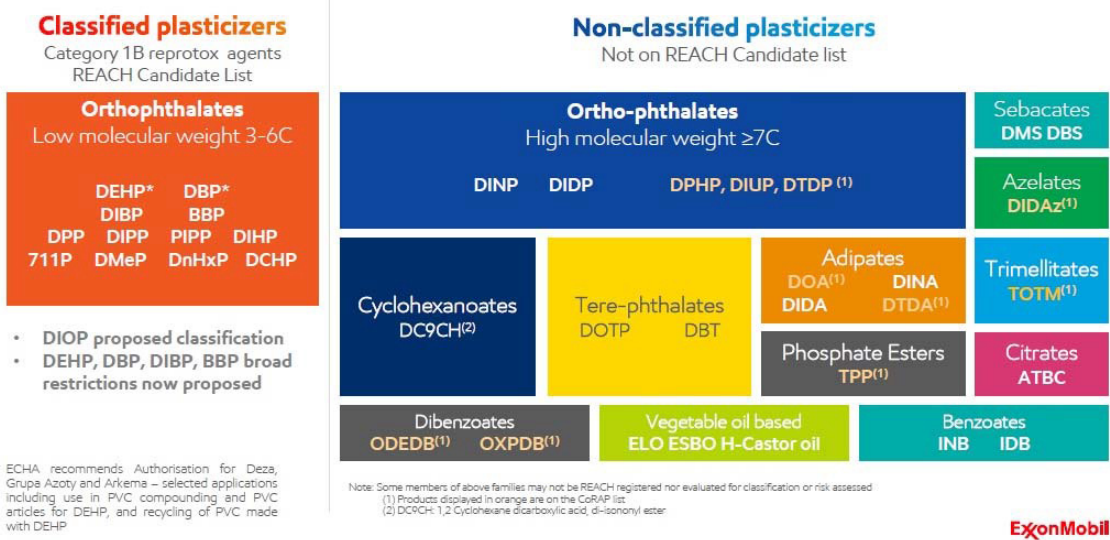
PLASTICIZERS

Classification according to chemical structure

Plastifikatori u Europi

- in the EU, there is a more systematic approach to chemical regulation
- under the **REACH protocol** for evaluating chemicals used in commerce, certain phthalates (including DEHP, the world's most widely used plasticizer) have been effectively banned from manufacture, importation and use in the EU
- certain other high volume phthalates including DINP and DIDP have been fully approved for use in all their current applications

Plasticizers regulatory status



PLASTICIZERS

POLYSTYRENE

FREQUENTLY USED PLASTICIZERS

- polybutenes
- liquid paraffin and zinc stearate as internal plasticizers added during styrene polymerization
- dimethyl, diethyl, dipropyl, dibutyl, diheptyl, dioctyl, and diisodecyl phthalates in optical sensing films³⁶¹ and in decoy flare compositions
- di- and tri-isopropylbiphenyls
- dioctyl phthalate
- benzyl butyl phthalate
- tricresyl phosphate in plastisols
- dioctyl sebacate
- mineral oil
- paraffinic mineral oil
- adipates and glutarates in expanded polystyrene³⁷⁰
- polyol as a compatibilizer

PLASTICIZERS

Classification according to chemical structure

PRACTICAL CONCENTRATIONS

- liquid paraffin and zinc stearate
 - up to 7 wt%
 - 0.1 wt% (addition during polymerization)
- dimethyl phthalate
 - 7 wt% in decoy flare compositions
- dibutyl phthalate
 - 25 to 100 phr in sensing films
- dioctyl phthalate
 - 5 to 25 wt% or 3 wt%
- dioctyl sebacate
 - 5 to 25 wt%
- tricresyl phosphate
 - 18 wt% in plastisol
- mineral oil
 - up to 10 wt%³⁶⁷ and 5 to 10 wt% in oriented polystyrene compositions

MAIN FUNCTIONS PERFORMED BY PLASTICIZERS

- improvement of processability
- improvement of impact resistance
- improvement of heat resistance (polybutenes)
- improvement of the environmental stress cracking (polybutenes)
- increase in sensitivity of optical sensing films (phthalates)
- formation of chlorine-free plastisols
- antiplasticization
- lowering melting point
- compatibilization of various polymers
- improvement of product clarity (small amounts)
- improvement of impact strength
- enlargement of orientation and thermoforming window