

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I THENOLOGIJE

Polimeri i polimerizacijski procesi

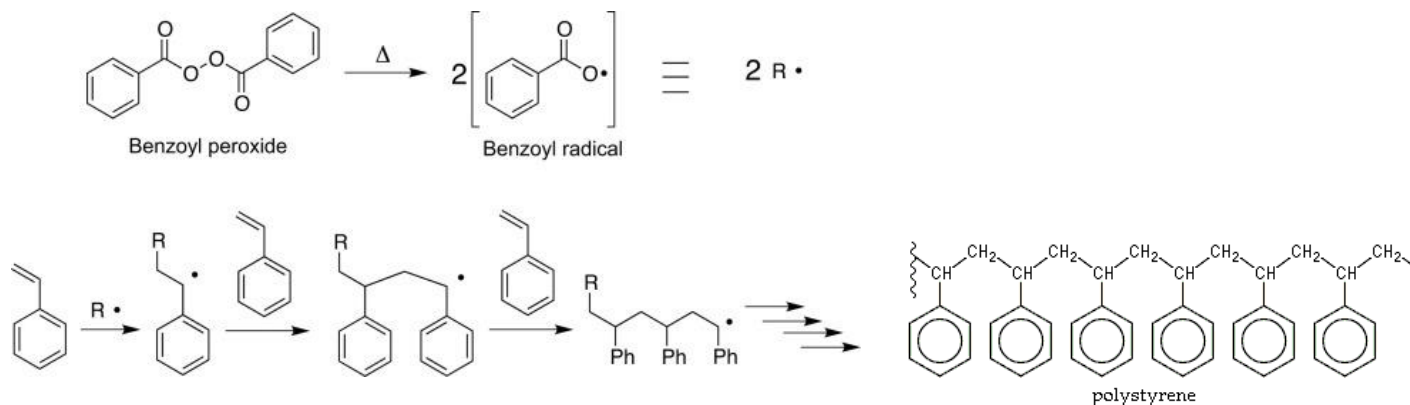
Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić
katancic@fkit.unizg.hr

Polistiren (PS)

- **Termoplast**, aromatski polimer, poznat od 1839.
- Eduard Simon, berlinski ljekarnik destilirao je uljnu tvar od storaksa, smola vrste orijentalnog drveta, nazvao ju **stirol** (to je bio stiren monomer)
- Nekoliko dana kasnije **stirol je očvrsnuo u „stirol oksid“**, jer je pretpostavio da je došlo do oksidacije
- Pokazalo se da do iste promjene dolazi i u odsustvu kisika
- 80 godina kasnije je shvaćeno **zagrijavanje stirola** započinje lančanu reakciju koja **stvara makromolekule**
- Materijal je dobio današnje ime, **polistiren**
- **1931. započela komercijalna proizvodnja, I.G. Farben**
- **1949. počela proizvodnja pjenastog polistirena “Styropor”**

Polistiren (PS)

- **Slobodna radikalna polimerizacija**, radikalni inicijatori (benzoiil peroksid, redoks sistemi i azo spojevi)
- **Polimerizacija stirena u masi, suspenziji i otopini**



- ❑ **Reakcija je egzotermna**, mješavina monomer-polimer se mora hladiti
- ❑ **Polimerizacija u masi**, reakcija se kontrolira koristeći dvostupanjski proces. U prvom stupnju, stiren se polimerizira uz miješanje u reaktoru na 80 °C gdje se postiže niska konverzija (predpolimer)
- ❑ Mješavina dispergiranog polimera u monomeru se zatim prenosi u cijevni reaktor i čisti rastaljeni PS izlazi iz reaktora i potiskuje kroz ekstruder gdje se proizvode granule PS željene veličine (2–5 mm)

Polistiren (PS)

- Polistiren proizveden **polimerizacijom u masi** je **potpuno proziran** (amorfan), ataktičan, jeftini termoplast poznat kao PS opće namjene (**general purpose polystyrene – GPPS**) ili „kristalni” polistiren



- U slučaju **polimerizacije u otopini** stiren je otopljen u **prikladnom otapalu** poput etilbenzena, što čini **kontrolu temperature** znatno lakšom
- **Prisutnost otapala smanjuje molekulsku masu** i snižava prozirnost zbog većeg udjela nečistoća
- **Proces u suspenziji** je također vrlo čest, posebice u proizvodnji **ekspandiranog polistirena (EPS)** i **polistirena visoke udarne žilavosti (high-impact polystyrene – HIPS)**

Polistiren (PS)

- **Komercijalno važni PS je ataktičan**, fenilne grupe su stohastički distribuirane na obje strane polimernog lanca
- Velike fenilne grupe sprječavaju da se lanci pravilno slože i stvori kristalična struktura
- **Visoka prozirnost, niska cijena, vrlo krt, niska udarna žilavost, niska barijerna svojstva za kisik i vodenu paru**
- **Topljiv u benzenu, kloroformu, tetrahidrofuranu, ugljik disulfidu, kloriranim alifatskim ugljikovodicima**
- **Sindiotaktni PS (sPS)** se proizvodi (u malim količinama) s **metalocenskim katalizatorom, visoko kristalan, izvrsna kemijska otpornost, niska dielektrična konstanta, veća toplinska postojanost**
- Koristi se u električnim i elektroničkim proizvodima, kao i dijelovima automobila i kućanskih uređaja otpornim na toplinu

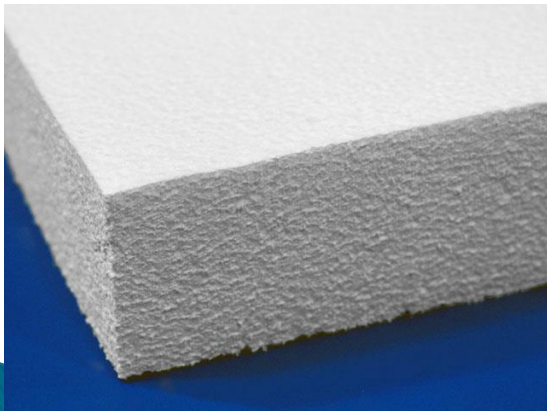
Polistiren (PS)

- PS može biti čvrst ili pjenast
- **Čvrsti PS** se koristi za **jednokratne pribore za jelo** (čaše jogurta, vode, kave), tanjuri i posude, kutije CD/DVD, kućišta detektora dima i u mnogim drugim proizvodima gdje se traži čvrsta i jeftina plastika
- ❑ **Medicina** – laboratorijsko posuđe poput petrijevih zdjelica i podloški za kulturu tkiva
- ❑ **Otporan na sterilizaciju radijacijom** zbog visokog aromatskog udjela
- ❑ Specijalni PS sintetiziran anionskom polimerizacijom uske raspodjele molekulske mase, $PDI < 1,1$, koristi se kao kalibracijski standard za GPC (*gel permeation chromatography*)
- ❑ GPC standard PS 1 g = 180 \$; GPPS 1 kg = 1–2 \$



Polistiren (PS)

- **Pjenasti PS – Ekspandirani polistiren (EPS)**
- ❑ PS pjene su **dobri toplinski izolatori** – često se koristi kao **građevinski izolacijski materijal**, dobra prigušujuća svojstva – **široka primjena u ambalaži**
- ❑ **Granule PS se ekspandiraju u kalupu** na višestruko veću veličinu u odnosu na originalnu **koristeći paru i pentan** dok u potpunosti ne ispune prostor
- ❑ Ako je kalup u obliku konačnog proizvoda on se vadi iz uređaja i proces je gotov. Češće se **EPS kalupi u velike pravokutne blokove** koji se onda **režu u konačni oblik vrućom žicom**



Polistiren (PS)

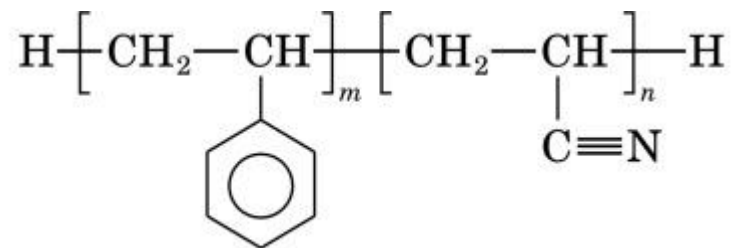
- EPS je **krut i čvrst**, pjenast, zatvorenih ćelija gustoće $10\text{--}30\text{ kg/m}^3$
- Lagani materijal, **problem kod prikupljanja i recikliranja**
- **EPS je lako zapaljiv**; potrebno je dodavati usporivače gorenja
- Prema hrvatskim građevinskim propisima ne smije se koristiti na fasadama zgrada iznad 22 m



Modifikacije polistirena

➤ Stiren–akrilonitril kopolimer (SAN)

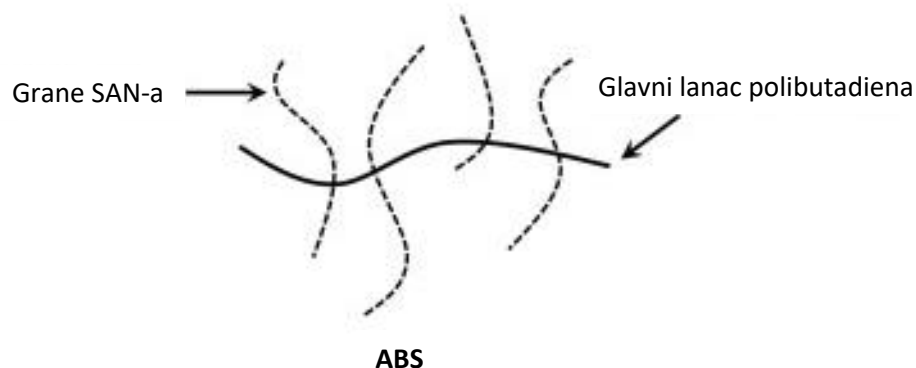
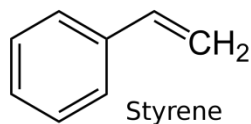
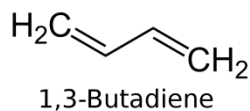
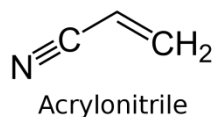
- ❑ Sadržaj akrilonitrila (AN) 20–30 %
- ❑ Zbog polarnosti AN, ima **povećanu otpornost na otapala**
- ❑ **Poboljšana rastezna čvrstoća, udarna žilavost, toplinska otpornost**
- ❑ Veći sadržaj AN stvara žuto obojenje
- ❑ Primjena za brojčanike, gumbe i kućišta za kućne uređaje, elektroničku i automobilsku opremu i kućne potrepštine



Modifikacije polistirena

➤ Akrilonitril–butadien–stiren kopolimer (ABS)

- ❑ 15–35 % AN, 5–30 % butadien, 40–60 % stiren
- ❑ ABS nastaje u polimerizacijskom sustavu SAN–a uz prisutnost polibutadienske gume; konačni produkt je kompleksna mješavina koja se sastoji od SAN kopolimera, graft polimera PBD–g–SAN i čiste polibutadienske gume
- ❑ Djelomično graftirani SAN na polibutadienski (PBD) glavni lanac, djelomično dvofazni sustav od SAN–a i PBD–a
- ❑ Kombinira svojstva SAN–a sa značajno poboljšanom otpornošću na udarce (žilavost)



Modifikacije polistirena

➤ **Akrilonitril–butadien–stiren kopolimer (ABS)**

- ❑ **AN** doprinosi kemijskoj otpornosti, otporu na zamor materijala, tvrdoći i krutosti
- ❑ **Stiren** daje sjajnu površinu, **tvrdoću, krutost**
- ❑ **PBD** daje **žilavost** i istezljivost na niskoj temperaturi
- ❑ Mijenjanjem udjela komponentni može se dobiti ABS različitih svojstava
- ❑ **Kućni uređaji** (vrata hladnjaka, koferi, okviri namještaja), **automobilska industrija** (paneli u automobilima, kućišta svjetla, odbojnici)
- ❑ Česti materijal u **3D tisku**



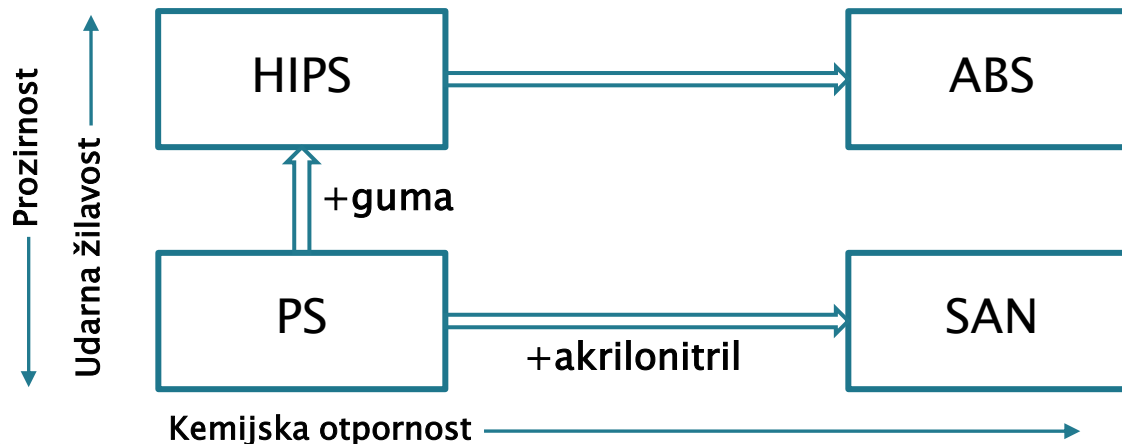
Lego®



Samsonite

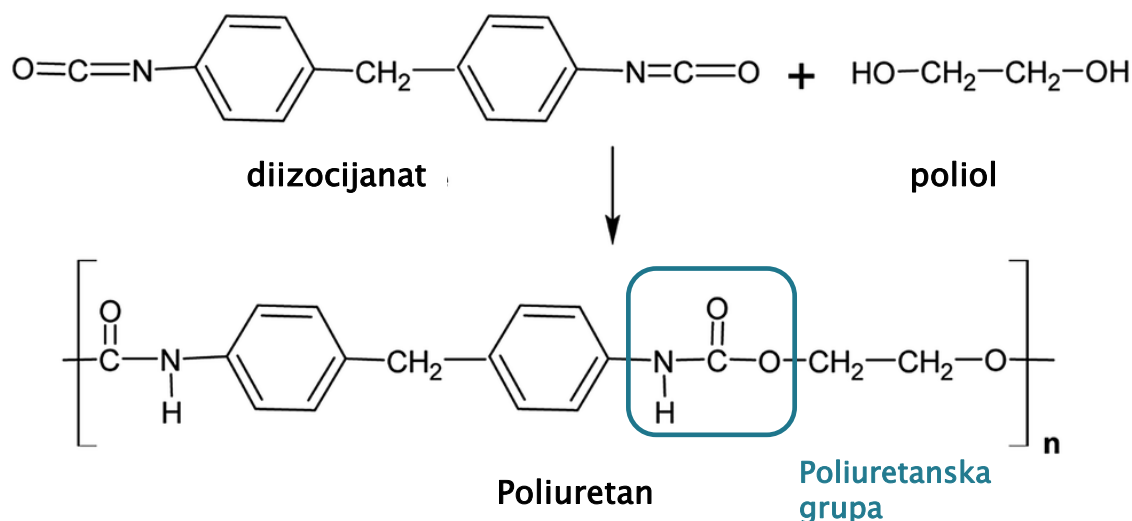
Modifikacije polistirena

- Polistiren visoke žilavosti (*High-impact polystyrene – HIPS/impact-resistance polystyrene – PS-I*)
 - ❑ Kontinuirana polistirenska matrica i dispergirana gumena faza, proizvodi se polimerizacijom stirena u prisutnosti polibutadiena otopljenog u stirenu
 - ❑ Polimerizacija se simultano odvija na dva načina: **graft kopolimerizacija** gdje rastući polistirenski lanci reagiraju s dvostrukim vezama polibutadiena. Kao rezultat, **nekoliko PS lanaca je vezano na jednu polibutadiensku molekulu**; **homopolimerizacija polistirena bez reakcije s prisutnim polibutadienom**
 - ❑ Jeftiniji od ABS, slična primjena
 - ❑ ABS i HIPS su bijeli, nisu prozirni kao GPPS i SAN



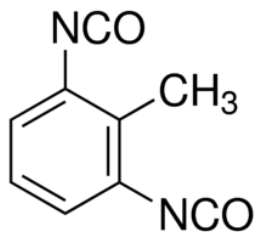
Poliuretani (PU/PUR)

- Poliuretani su posebna vrsta polimernih materijala koji se značajno razlikuju od ostalih vrsta plastike
- Poliuretani se dobivaju iz širokog raspona reaktanata (monomera) te su stoga grupa polimera, ne jedna specifična vrsta
- Nastaju reakcijom poliola (alkohol s dvije ili više reaktivnih hidroksilnih grupa, OH) s diizocijanatima (dvije NCO funkcionalne grupe)
- Prvi put sintetizirani 1937. u IG Farben

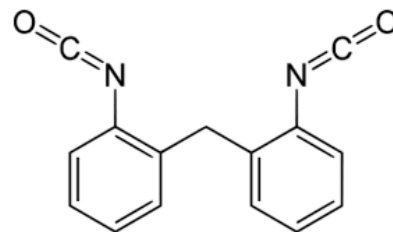


Poliuretani (PU/PUR)

- Polifunkcionalni alkoholi ili dialkoholni monomeri su:
 - ❑ etilen glikol $(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})$
 - ❑ dietilen glikol $(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})$
 - ❑ 1,4-butandiol $(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})$
 - ❑ 1,6-heksandiol $(\text{HO}-[\text{CH}_2]_6-\text{OH})$
- Najčešće korišteni **polifunkcionalni izocijanati** su:
 - ❑ toluen diizocijanat (TDI)
 - ❑ metilen-difenil diizocijanat (MDI)
- Ovi aromatski izocijanati su jeftiniji i reaktivniji nego alifatski



TDI



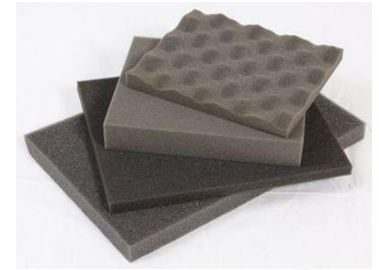
MDI

Poliuretani (PU/PUR)

- Reakcija diizocijanata s poliolima se odvija uz prisutnost katalizatora (često tercijarni amini), ili uz izlaganje UV svjetlu
- Molekule mogu biti linearne ili umrežene; umreženi PU pripadaju u termosetne polimere
- Najčešća primjena PU je kao čvrste spužve, što zahtjeva prisutnost plina, ili sredstva za napuhavanje tijekom polimerizacije
- Postiže se dodatkom vode koja reagira s izocijanatima i nastaje CO₂
- Tip spužve se kontrolira podešavanjem količine sredstva za napuhavanje i dodatkom surfaktanata koji mijenjaju reologiju polimerizirajuće smjese
- Spužve mogu biti „**zatvorenih ćelija**“, većina originalnih mjehurića ostaje netaknuta, ili „**otvorenih ćelija**“, gdje su mjehurića pukli
- Spužve otvorenih ćelija su mekane i dozvoljavaju zraku da prolazi kroz njih, udobne su kada se koriste u jastucima i madracima. Spužve zatvorenih ćelija se koriste u krutim toplinskim izolacijama

Poliuretani (PU/PUR)

- **Fleksibilni** spužvasti proizvodi (otvorene ćelije)
 - ❑ madraci
 - ❑ tapecirani namještaj
 - ❑ tepisi
 - ❑ dijelovi automobila, sjedala, nasloni
- **Kruti** spužvasti proizvodi (zatvorene ćelije)
 - ❑ izolacija za komercijalne i stambene zgrade
 - ❑ izolacija za spremnike, cijevi, grijače vode, hladnjake i zamrzivače



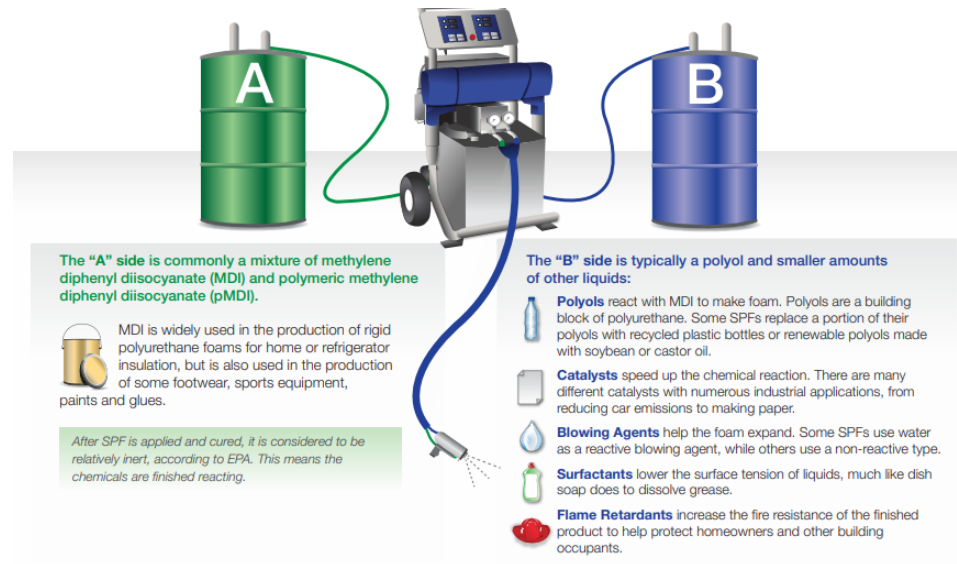
Poliuretani (PU/PUR)

Spužvasta izolacija u spreju



A – izocijanat

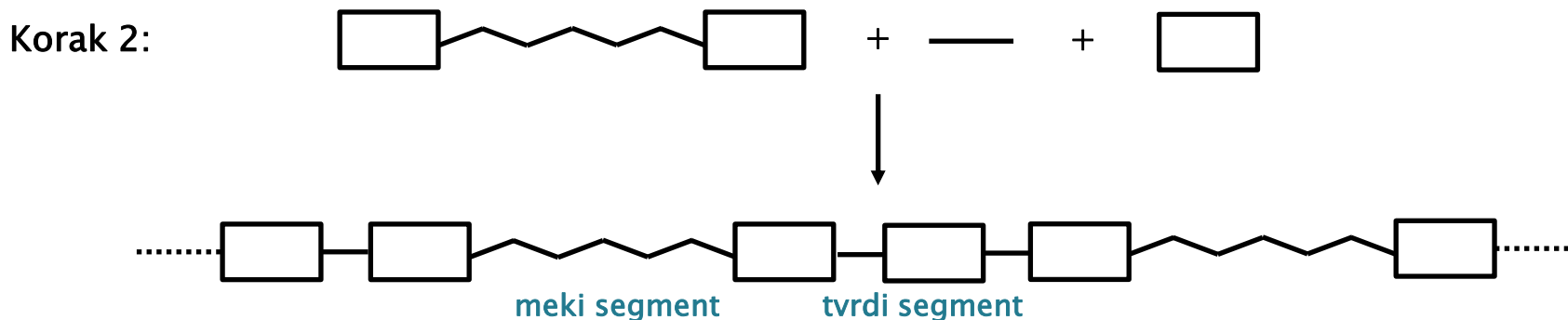
B – poliol, katalizator, pjeneći agensi, surfaktant, aditivi...



Poliuretani (PU/PUR)

Termoplastični poliuretan (TPU)

- Blok kopolimer koji se sastoji od alternirajućih sekvenci tvrdih i mekih segmenata ili domena nastalih reakcijom:
 - ❑ diizocijanata + kratko-lančanih diola (tzv. produživača lanaca) → **tvrdi segmenti**
 - ❑ diizocijanata + dugo-lančanih diola → **meki segmenti**
- Mijenjajući udio, strukturu i/ili molekulsku masu komponenti mogu se dobiti različiti TPU

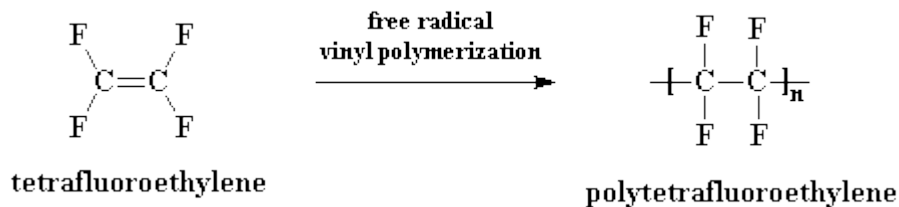


Poliuretani (PU/PUR)

- Polarnost **tvrdih segmenta** stvara snažne interakcije među njima uzrokujući visoki stupanj uređenosti i **nastaju kristalne regije** u mekanoj i fleksibilnoj matrici
- **Kristalne regije se ponašaju kao fizikalna umreženja** koja doprinose visokoj **elastičnosti TPU**
- **TPU je termoplastični elastomer**, slično kao metalocenski PP (2. predavanje)
- Ova "**pseudo umreženja**" **nestaju zagrijavanjem**, mogu se koristiti klasična ekstruzija i injekcijsko prešanje za preradu
- **Primjena** uključuje automobilske instrument ploče, sportsku opremu, medicinske uređaje, obuću, čamce za napuhavanje, kućišta mobilnih uređaja
- Oblaganje žica i kablova, cijevi
- Termoplastični elastomer za **korištenje u 3D tisku**

Poli(tetrafluoretilen) (PTFE)

- Najpoznatiji pod komercijalnim nazivom Teflon, razvijen 1938. u tvrtki DuPont
- PTFE se proizvodi slobodnom radikalskom polimerizacijom tetrafluoroetilena



- Tetrafluoroetilen se može eksplozivno razgraditi na tetrafluorometan i ugljik pa je posebna oprema potrebna za polimerizaciju kako bi se spriječila pojava „vrućih” mjesta koje mogu inicirati ovu sporednu reakciju
- PTFE je slabo topljiv u gotovo svim otapalima; polimerizacija se provodi u vodenoj emulziji te nastaje suspenzija polimernih čestica

Poli(tetrafluoretilen) (PTFE)

➤ Svojstva

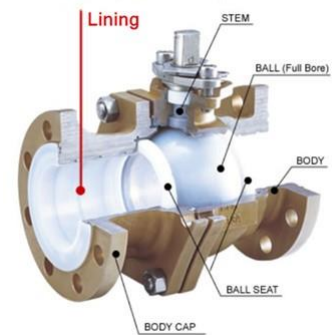
- Krut, bijeli, hidrofobni, **samo-podmazujući polimer**
- **Nereaktivan**, zbog jakosti ugljik-fluor veza (jedna od najjačih jednostrukih veza u kemiji)
- **Treći najniži koeficijent trenja od svih krutina**
- PTFE je toliko sklizak da se insekti ne mogu držati za njega i padaju, jedina poznata površina na koju se geko gušter ne može primiti



Poli(tetrafluoretilen) (PTFE)

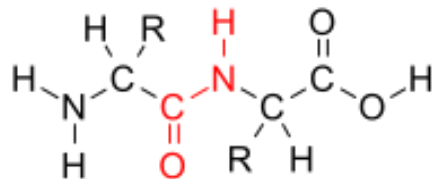
➤ Primjena

- Glavna primjena (50 % proizvodnje PTFE) – izolacija kablova u zrakoplovnim i računalnim primjenama (npr. koaksijalni kablovi) jer ima odlična dielektrična svojstva. Zamjena visokih performansi za PE koji se koristi u jeftinijim primjenama
- Ležajevi, zupčanici, klizajuće ploče i primjena s klizajućim pokretima dijelova (samo-podmazujuć)
- Obloga kemijske procesne opreme (kemijska inertnost)
- Aerosolni sprejevi za podmazivanje
- Premazi protiv lijepljenja za tave za prženje i posuđe
- Prozračna vodootporna tkanina (Gore-Tex)



Poliamidi

- Poliamidi su kristalni polimeri uobičajeno proizvedeni **kondenzacijom dikiseline i diamina**, ponavljajuće jedinice povezane **amidnim vezama**



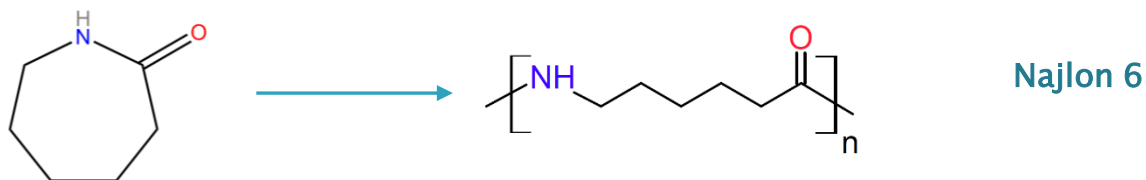
- Amino grupe i grupe karboksilne kiseline mogu biti na istom monomeru, ili se polimer može sastojati od dva različita bifunkcionalna monomera, jedan s dvije amino grupe, drugi s dvije grupe karboksilne kiseline
- **Prirodni poliamidi su proteini** (1. predavanje)
- Sintetski poliamidi se dijele na **alifatske** i **aromatske** (Aramidi)
 - ❑ **Alifatski** – Najlon PA 6, PA 66, PA 11, PA 12, PA 46,...
 - ❑ **Aromatski** – Kevlar i Nomex

Poliamidi

Alifatski poliamidi

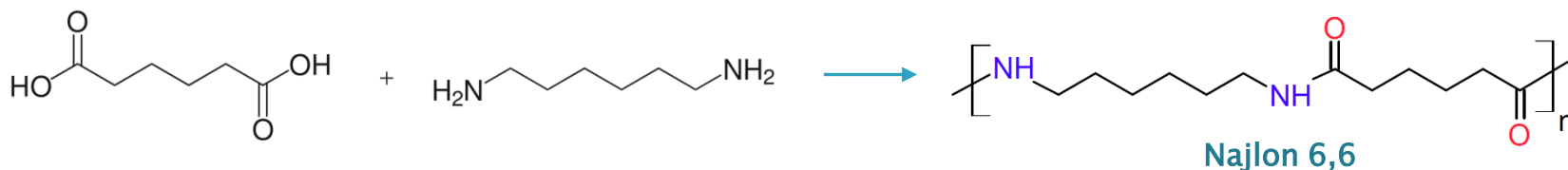
➤ Najlon 6 (polikaprolaktam)

- ❑ Najlon 6 nije kondenzacijski polimer, nastaje polimerizacijom otvaranja prstena kaprolaktama (već sadrži amidnu vezu)



➤ Najlon 6,6 (Najlon 6/6)

- ❑ Sintetizira se polikondenzacijom **heksametilendiamina** i **adipinske kiseline** (svaki ima 6 C atoma)



- ❑ Najlon 6,6 – smjer amidne veze se okreće na svakoj vezi
- ❑ Najlon 6 – sve amidne veze su u istom smjeru

Naziv najlon (Nylon)?

Nylon → New York – London NE! – Urbana (polimerna) legenda

- ❑ Najlon (PA6,6) je razvila tvrtka DuPont (Delaware, SAD), prvi put sintetiziran 1935.
- ❑ Najavljen 1938. “čvrst poput čelika, nježan poput paukove mreže”
- ❑ Predstavljen 1939. na Svjetskom sajmu u New Yorku, ubrzo nakon toga stavljen na tržište
- ❑ Prvih 4000 pari ženskih čarapa prodano u 3 sata

Originalni naziv – **NoRun** (“nepoderiv”, reklamirao se kao nepoderiv za ženske čarape)

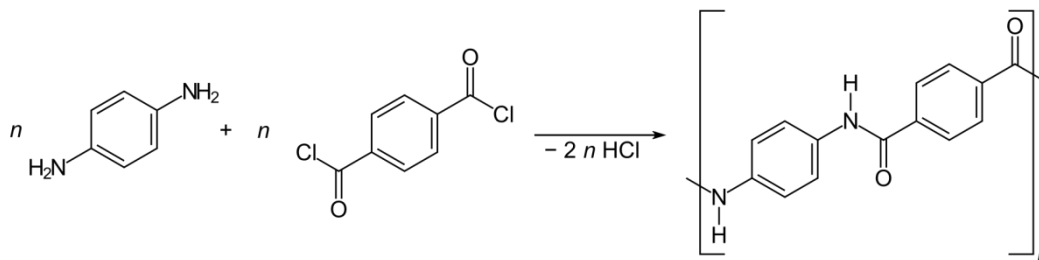
Norun → Nuron (zvučalo poput bojnog otrova)

Nuron → Nilon → Nylon (radi jasnoće izgovora)

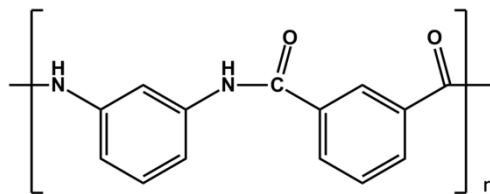
Poliamidi

Aromatski poliamidi (Aramidi)

- Aramid je skraćenica od **aromatski poliamid**
- Kevlar
- ❑ *para*-aramid, monomeri *p*-fenilen-diamin i tereftaloil klorid



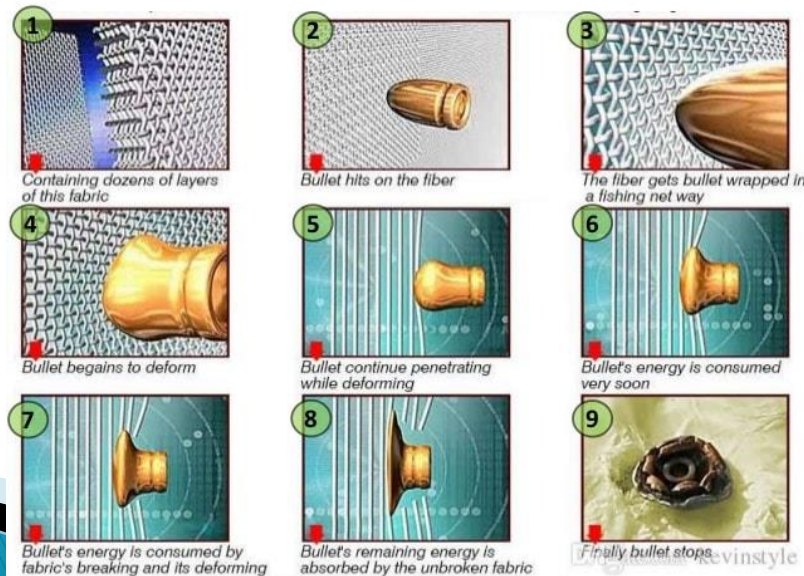
- Nomex
- ❑ *meta*-aramid, monomeri *m*-fenilen-diamin i izoftaloil klorid



Poliamidi

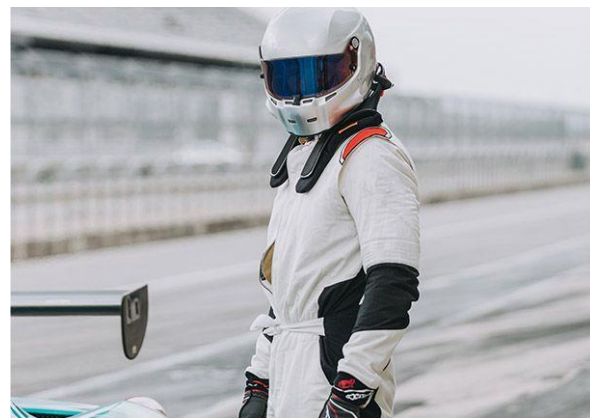
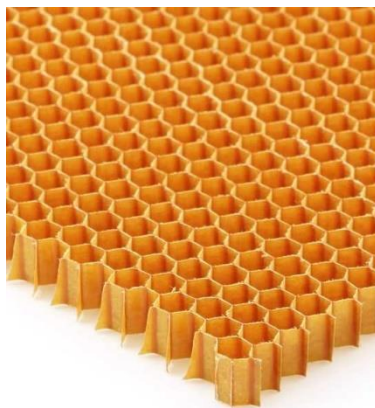
➤ Svojstva i primjena

- ❑ Najlonska vlakna su čvrsta, imaju visoku rasteznu čvrstoću i elastičnost, otporni na abraziju i kemikalije
- ❑ Koriste se kada je potrebna čvrstoća, krutost, dobra toplinska i kemijska stabilnost
- ❑ Vlakna za tekstil i tepihe
- ❑ **Aramidna vlakna** su otporna na toplinu i posebno čvrsta
- ❑ Koriste se svemirskoj, zrakoplovnoj i vojnoj primjeni, za tkanine za osobnu zaštitu otpornu na metke (pancirke, slično kao UHMWPE)
- ❑ **Kevlar** ima pet puta veći omjer čvrstoće i težine nego čelik



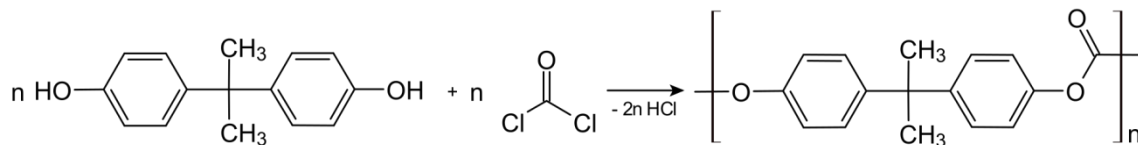
Poliamidi

- **Nomex** strukture u obliku pčelinje saće i Mylar–Nomex laminati se opsežno koriste u **proizvodnji zrakoplova**
- Krute, tanke **Nomex** strukture u obliku ploča se koriste da bi se dobili snažni i lagani, **saćasti kompoziti** u zrakoplovnim dijelovima poput podnih panela, unutarnjih pregrada, pretinaca, vanjskih kontrolnih površina, motornim kućištima i helikopterskim elisama
- Vatrogasci, vojna avijacija, i industrija trkaćih automobila koriste Nomex kako bi proizveli **odjeću i opremu koja može izdržati intenzivnu toplinu**
- Vozači trkaćih automobila nose **vozačka odijela i rukavice proizvede od Nomexa** i drugih materijala otpornih na vatru



Polikarbonati (PC)

- Termoplastični polimeri s karbonatnim grupama, **karbonilna grupa okružena s dvije alkoksi grupe** ($-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$)
- Glavni polikarbonat se proizvodi reakcijom **bisfenola A (BPA)** i fosgena COCl_2

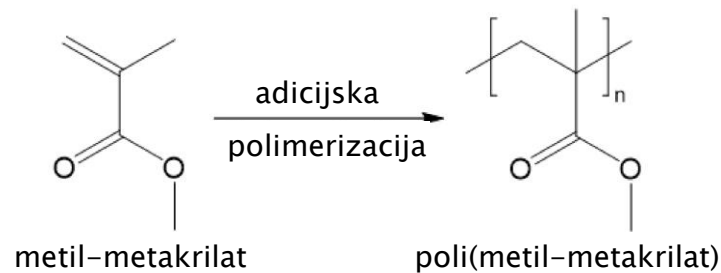


- Visoka otpornost na udarce, visoka prozirnost
- **Primjena**
 - ❑ Građevina, krovne obloge i bukobrani
 - ❑ Kompakt diskovi (CD, DVD, Blu-ray)
 - ❑ Automobilska, zrakoplovna industrija, **prednja svjetla**, „**staklo**” otporno na metke, viziri trkaćih kaciga
 - ❑ Boce za piće, sunčane naočale/za vid, naočale za plivanje i sigurnosne



Poli(metil–metakrilat) (PMMA)

- Prozirni i kruti termoplastični materijal poznat kao **akril**, **akrilno staklo** ili **pleksiglas**



- Ima skoro **savršenu transmisiju vidljivog svjetla**, zadržava ta svojstva tijekom godina izloženosti UV zračenju (PC je sklon UV degradaciji) i vremenu, idealna zamjena za staklo
- PMMA je **ekonomska alternativa polikarbonatu (PC)** kada su rastezna i savojna čvrstoća, **prozirnost i UV otpornost važniji od udarne čvrstoće**, kemijske i toplinske otpornosti

Poli(metil–metakrilat) (PMMA)

➤ Primjena

- ❑ **Stražnja svjetla automobila, zrakoplovni prozori, osvijetljeni reklamni panoi i putokazi, kupolasti krovni prozori, nadstrešnice bazena, kućišta kokpita zrakoplova, instrument paneli, svjetlarnici, leće za vid (tvrde leće i implantati)**

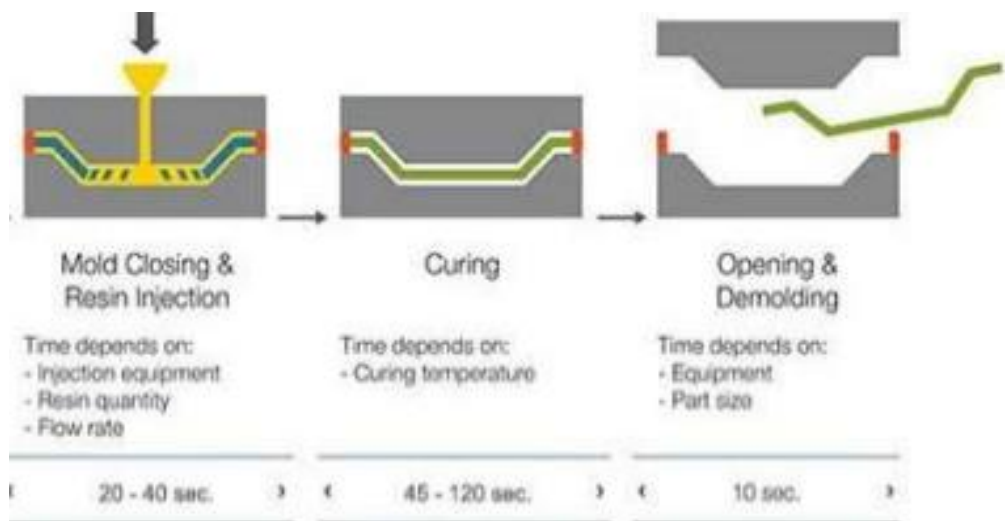


TERMOSETNI POLIMERI

- Dobivaju se **kondenzacijskom** polimerizacijom, **umreženi**
- **Meke** krutine ili viskozne kapljevine (smole) prije umrežavanja
- Umrežavanje je inducirano **toplinom, zračenjem** ili miješanjem s **umrežavalom**
- Toplina se često generira reakcijom smole s umrežavalom
- Kada se zagrije, **smola očvršćuje** u željeni oblik, nastaju **umreženja**
- Proces je **nepovrativ** jer su lanci kemijski povezani – **umreženi, nastaju mreže, 3D-strukture**
- Termoseti ne mekšaju zagrijavanjem, **ne mogu se rastaliti**
- Tijekom zagrijavanja dolazi do **degradacije** jer primarne kemijske veze pucaju
- **Ne može se preoblikovati**, problem za recikliranje

TERMOSETNI POLIMERI

- Tijekom polimerizacije se istovremeno proizvode (oblikuju u kalupu)
- Općenita svojstva:
 - ❑ više krti
 - ❑ pravilna struktura rezultira čvrstim i snažnim materijalom
- Glavna primjena: premazi, adhezivi, električna izolacija



Termoplasti vs termoseti

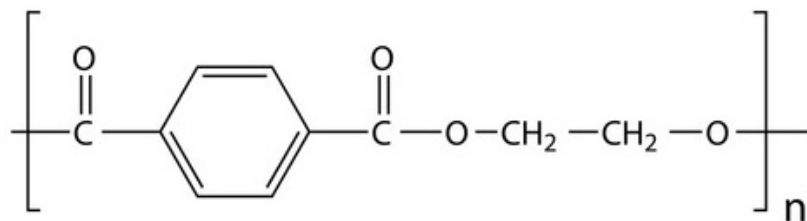
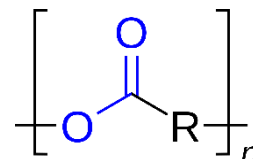
Svojstvo	Termoplasti	Termoseti
Molekulska struktura	Linearni/razgranati polimer: slabe molekulske veze	Umreženi polimer: visoka razina umreženja sa snažnim kemijskim vezama
Talište	Talište niže od temperature degradacije	Talište više od temperature degradacije
Mehanička	Savitljivi i elastični. Visoka otpornost na udarce (10x više od termoseta)	Ne-elastični i kruti. Snažni i kruti
Polimerizacija	Adicijska polimerizacija: polimeriziraju prije prerade	Kondenzacijska polimerizacija: polimeriziraju tijekom prerade
Veličina	Veličina je izražena molekulskom masom	Veličina je izražena gustoćom umreženja
Reciklabilnost	Reciklabilni primjenom topline	Nereciklabilni
Kemijska otpornost	Visoka kemijska otpornost	Toplinska i kemijska otpornost
Toplinsko ponašanje	Taljenja termoplasta je endotermno	Umrežavanje termoseta je egzotermno
Radna temperatura	Niža kontinuirana radna temperatura od termoseta	Viša radna temperatura od termoplasta
Topljivost	Mogu se otopiti u organskim otapalima	Ne otapaju se u organskim otapalima

Općenita svojstva i primjena termoseta (**smola**)

- Poliesterske smole
- Alkidne smole
- Epoksi smole
- Amino smole
- Silikonske smole

Poliesterske smole

- Polimeri koji sadrže estersku grupu u glavnom lancu
- **Mogu biti termoplasti ili termoseti**



- PET je termoplastični (zasićeni) poliestar!
- **75 % svih smola su poliesterske smole**
- **Nezasićeni poliesteri (smole)** su kondenzacijski polimeri nastali **reakcijom poliola** (organske tvari s višestrukim alkoholnim ili hidroksi funkcionalnim grupama), s **nezasićenim** (ili nekim slučajevima zasićenim) **dvobazičnim kiselinama**
- **Polioli su glikoli** uključujući etilen glikol, propilen glikol i dietilen glikol; **tipične kiseline** su ftalna, izoftalna, tereftalna, i maleinski anhidrid

Poliesterske smole

- Nezasićeni poliesteri se isporučuju proizvođačima kao **otopina smole u reaktivnom razrjeđivaču, najčešće stirenu**
- Razrjeđivač dozvoljava kontrolu viskoznosti smole, također i sudjeluje u reakciji očvršćivanja
- Početno kapljevita smola se pretvara u krutinu **umrežavanjem lanaca stvaranjem slobodnih radikala na nezasićenim vezama**, koji propagiraju na druge nezasićene veze na susjednim molekulama, povezujući ih u procesu
- Početni slobodni radikali nastaju dodatkom **inicijatora (organski peroksidi) i katalizatora (soli prijelaznih metala)**
- Poliesterske smole očvršćuju egzotermno (kao i ostale smole), primjena prevelike količine inicijatora i katalizatora može uzrokovati pougljenjavanje ili čak zapaljenje tijekom procesa očvršćivanja

Poliesterske smole

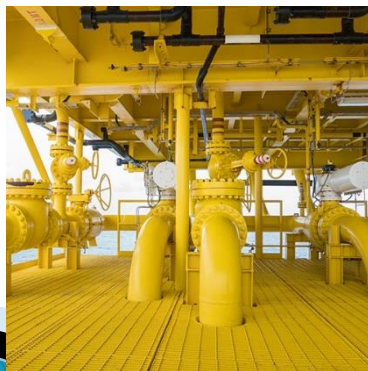
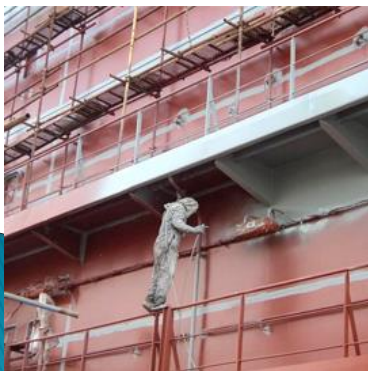
➤ Primjena

- ❑ Nezasićeni poliesteri se mogu koristiti u obliku čiste smole ili mješavine s punilima
- ❑ **Građevinska industrija** (neojačani ili proizvodi ojačani staklenim vlaknima), **automobilska industrija**, drvna i industrija namještaja
- ❑ Lijevani proizvodi poput **gumbi na košuljama, drške i kišobrana, i enkapsulacija elektroničkih sklopova**
- ❑ Poliesterske smjese su formulirane za proizvodnju **kupaonske opreme**
- ❑ Podne pločice se proizvode miješanjem smola s punilima poput vapnenca ili silike



Alkidne smole

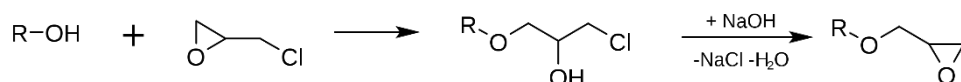
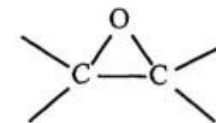
- Poliesterske smole su modificirane dodatkom masnih kiselina
- Alkidi se dobivaju iz **poliola**, **dvobazičnih kiselina** ili anhidrida i **trigliceridnih ulja**
- Alidne smole se dijele na **sušive** i **nesušive**
- **Sušive smole** – masne kiseline su dobivene od **nezasićenih** biljnih ulja (laneno, suncokretovo ulje itd.), **umrežene kisikom** iz zraka (**autokatalitička reakcija**)
- **Nesušive smole** – masne kiseline su dobivene iz **zasićenih** ulja (kokosovo), **umrežene temperaturom** i **katalizatorom**
- Koriste se u **sintetskim bojama**, **lakovima** i **emajlima**; glavna primjena je za premaze za namještaj i arhitekturu, premaze za specijalne namjene i automobilske temeljne premaze (40 % premaza su alkidi)



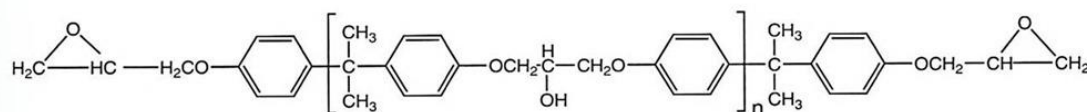
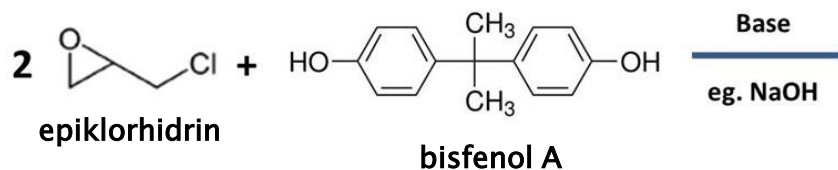
	Stopa korozije (mm god ⁻¹)
Nehrđajući čelik bez premaza	0,840
Nehrđajući čelik s alkidnim premazom	0,0021

Epoksidne smole

- Epoksid je ciklički eter s tri-atomskim prstenom
- Većina komercijalno korištenih epoksidnih monomera se proizvodi reakcijom tvari s hidroksi grupom i epiklorhidrinom



- Hidroksi grupa može potjecati iz alifatskih diola, poliola, **fenolnih tvari** ili dikarboksilnih kiselina
- **Najčešća epoksi smola** se temelji na reakciji **epiklorohidrina** s **bisfenolom A**

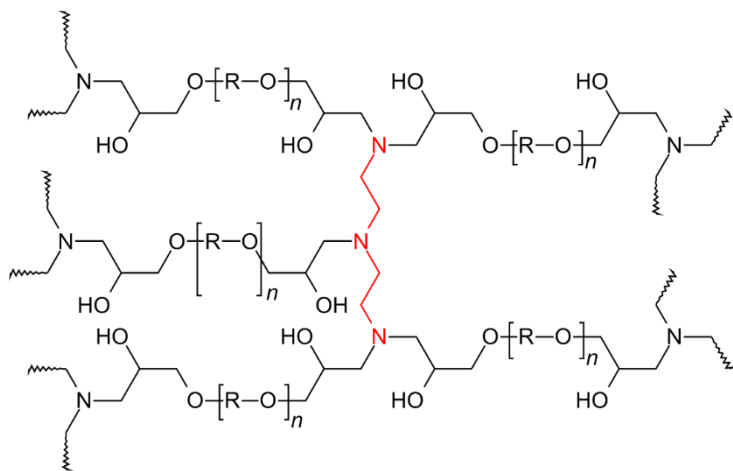


bisfenol A diglicidil eter

Epoksidne smole

➤ Umrežavanje epoksi smola

- Umrežavanje je **egzotermna reakcija** i može proizvesti dovoljnu toplinu da uzrokuje toplinsku degradaciju ako se ne kontrolira
- Umrežavanje se može postići **reakcijom epoksija sa sobom** (homopolimerizacija) ili **nastankom kopolimera s očvršćivalom**
- Kemikalije koje se mogu koristiti za umrežavanje epoksija (očvršćivala): **amini, kiseline, kiselinski anhidridi, fenoli, alkoholi, tioli i fotoosjetljive kemikalije**



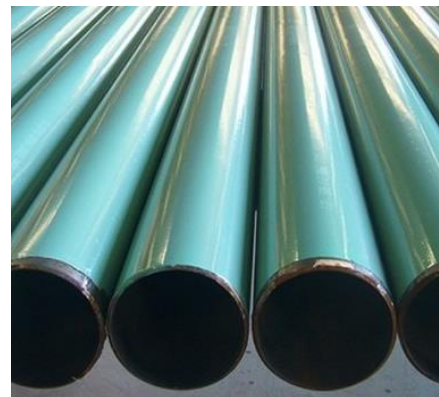
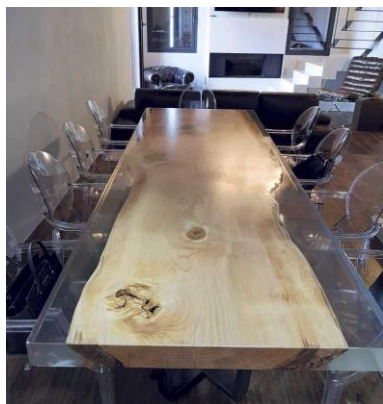
Struktura umreženog epoksidnog ljepljiva

triamin očvršćivalo – smola

Epoksidne grupe smole su reagirale s očvršćivalom i nisu više prisutne

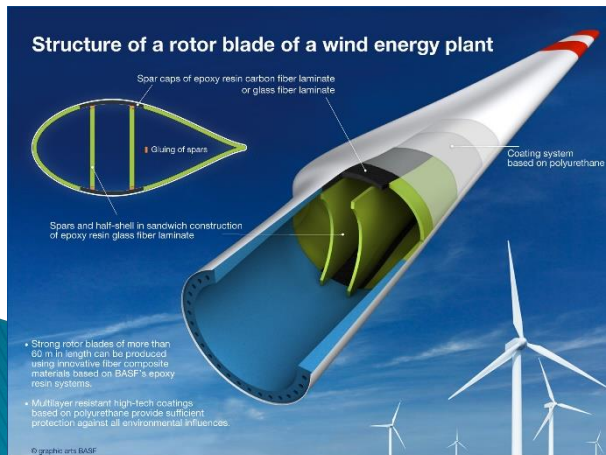
Epoksidne smole

- **Primjena**
- **Boje i premazi** – zaštita od korozije čeličnih cijevi i spojeva korištenih u industriji nafte i plina, za čelične armature, premaz **metalnih konzervi** i **spremnika** kisele hrane za sprječavanje hrđanja, **industrijski** i **dekorativni podovi**
- **Adhezivi** – **snažna ljepila** u konstrukciji zrakoplova, automobila, bicikala, brodova, skija i drugo gdje je potrebna snažna veza



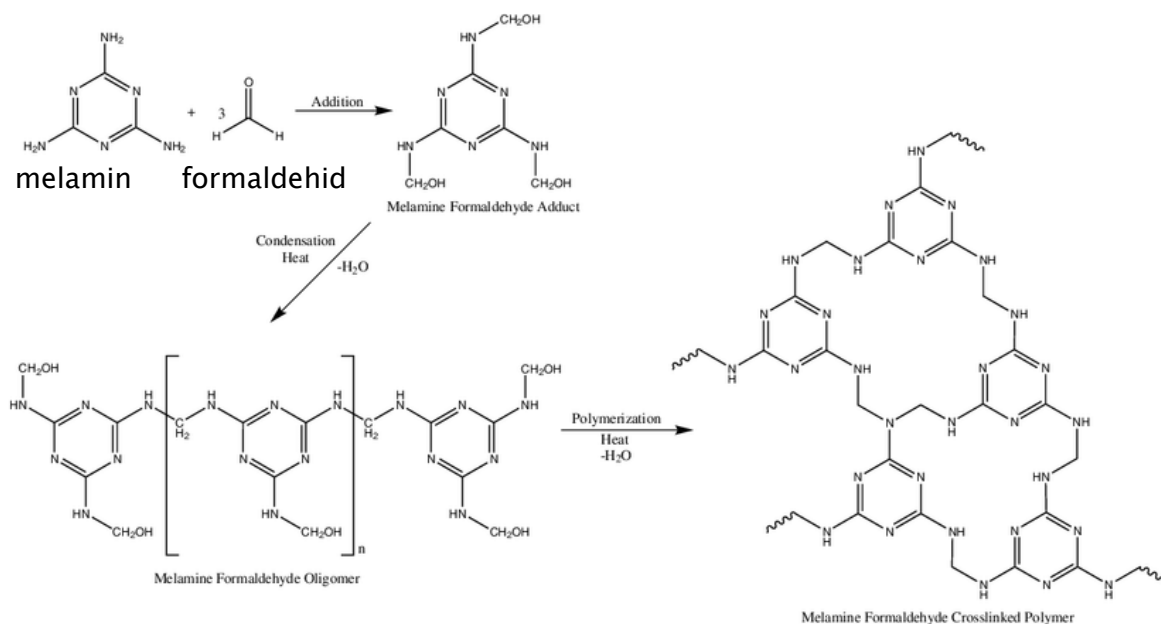
Epoksidne smole

- **Primjena**
- **Kompoziti** – proizvodnja kompozita ojačanih vlaknima, skuplje od poliesterskih smola, ali stvaraju snažnije kompozite otpornije na toplinu; upotreba u **zrakoplovnoj industriji** i **vjetro turbinama**. **Sklone UV degradaciji** pa trebaju imati UV–zaštitni premaz (uobičajeno poliuretanska boja)
- **Industrija elektronike** – primjena u motorima, generatorima, transformatorima, izolatorima. **Izvršni električni izolatori** i zaštita elektroničkih komponenti od kratkog spoja, prašine i vlage. Epoksi je **primarna smola korištena u prekalupljivanju integriranih krugova, tranzistora i izradi tiskanih elektroničkih ploča**

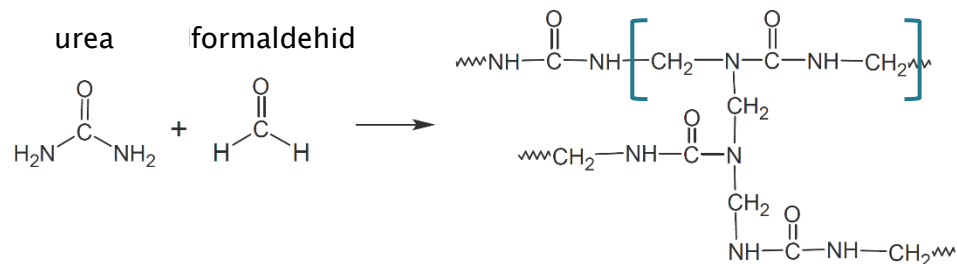


Amino smole

Amino smole (aminoplasti) su kondenzacijski termoseti formaldehida s ureom ili melaminom



Melamin formaldehyd

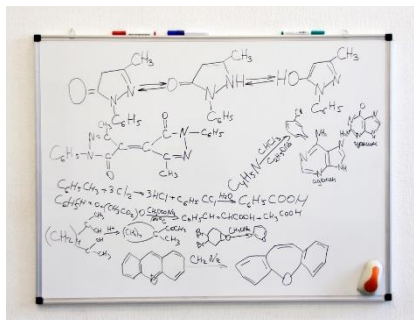


Urea formaldehyd

Amino smole

➤ Melamin formaldehid

- Adheziv za laminatne podove, bijele ploče, kuhinjske ormariće i namještaj (vanjski sloj iverice)



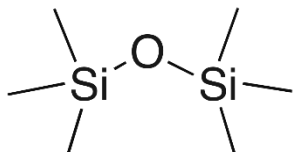
➤ Urea formaldehid

- Adheziv za ivericu, medijapan (MDF), kalupljene oblike (elektroničke komponente), pjenasta izolacija



Silikonske smole

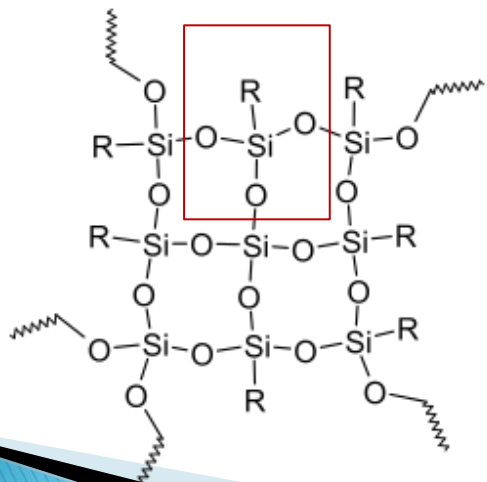
- Anorganski polimeri, polisiloksani, poznati od 1963.
- Glavni lanac se sastoji od silicij–kisik veza s organskim substituentima vezanim na svaki silicijev atom



- Mijenjajući –Si–O– duljinu lanca, bočne grupe i gustoću umreženja, silikoni mogu biti sintetizirani s različitim svojstvima i sastavom, mogu varirati po konzistenciji od kapljevina do gelova, gume i tvrde plastike
- Najčešći polisiloksan je linearni polidimetilsiloksan (PDMS – gumeni materijal, više na predavanju o gumi)

Silikonske smole

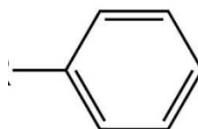
- Visoko razgranati, nalik kavezu oligosiloksani
- Općenita formula $R_nSiX_mO_y$
- ❑ R je ne-reaktivni substituent metil ili fenil
- ❑ X je funkcionalna grupa, vodik (H), hidroksil (OH), klor (Cl) ili alkoksi grupa (OR)
- ❑ Ove grupe dalje kondenziraju te nastaje gusto umrežena, netopljiva polisiloksanska mreža
- Široka upotreba, adhezivi osjetljivi na tlak, boje i premazi



Substituent R:

metil grupa
 $-CH_3$

fenil grupa



Silikonske smole

- Izvrsna toplinska stabilnost, mogu izdržati temperature do 500 °C
- Izvrsno svojstvo odbijanja vode
- Izvrsna otpornost na atmosfersko starenje, posebno UV zračenje
- Dobra dielektrična svojstva, čak na temperaturama do 250 °C, upotreba u električnoj izolaciji uređaja visokih performansi, učinkovita zaštita od atmosferskog starenja i visokih temperatura
- Industrija boja je glavni korisnik silikonskih smola kao veziva za poboljšanje toplinske otpornosti boja i prikaza
- Specijalne silikonske smole se koriste za vodo–odbojno tretiranje konstrukcijskih materijala, za fasade i obnovu povijesnih spomenika

