

Aditivi poliolefinima

Merčep, Dorotea

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:530007>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-06**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Dorotea Merčep

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Ana Pilipović, dipl. ing.

Student:

Dorotea Merčep

Zagreb, 2023.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Ani Pilipović na ideji i pomoći tijekom pisanja rada.

Dorotea Merčep



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum: 22-09-2023	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 23 – 6 / 1	
Ur.broj: 15 - - 23 - 407	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Dorothea Merčep** JMBAG: **0035216465**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Aditivi poliolefinima**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Additives to polyolefins**

Opis zadatka:

Polimerne tvari da bi postale upotrebljivi tehnički materijali moraju se oplemeniti s aditivima. Aditivi mogu biti u obliku kapljevine, paste, strugotine, granulata, praha, itd. i mogu se podijeliti u dvije skupine. Aditivi za poboljšanje svojstava i aditivi za poboljšanje preradljivosti.

U radu je potrebno težište staviti na aditivima za poboljšanje svojstava (mehaničkih, toplinskih, itd.) za skupinu polimernih materijala pod nazivom poliolefina. Poliolefina su polimerni materijali čija je opetovana struktura jedinica u lancu olefinoga tipa, a predstavnici te skupine su polietilen i polipropilen. Nadalje u radu je potrebno posebno obraditi aditiv SiO_2 i navesti kako on utječe na svojstva poliolefina.

„U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.“

Zadatak zadan:

30. 11. 2022.

Datum predaje rada:

1. rok: 20. 2. 2023.
2. rok (izvanredni): 10. 7. 2023.
3. rok: 18. 9. 2023.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 27. 2. – 3. 3. 2023.
2. rok (izvanredni): 14. 7. 2023.
3. rok: 25. 9. – 29. 9. 2023.

Zadatak zadao: *Ana Pilipović*

Izv. prof. dr. sc. Ana Pilipović

Predsjednik Povjerenstva:

Branko Bauer
Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	III
POPIS KRATICA	IV
SAŽETAK.....	V
SUMMARY	VI
1. UVOD.....	1
2. POLIOLEFINI.....	2
2.1. Polietilen (PE)	4
2.1.1. Fizikalno-kemijska svojstva polietilena.....	5
2.2. Polipropilen (PP).....	7
2.2.1. Fizikalno-kemijska svojstva polipropilena	8
3. ADITIVI POLIMERIMA.....	10
3.1. Podjela i karakteristike aditiva	13
3.2. Punila	14
3.3. Plastifikatori	15
3.4. Maziva.....	16
4. ADITIVI ZA POLIOLEFINE	17
4.1. Antioksidansi i toplinski stabilizatori	18
4.2. Stabilizatori UV svjetla.....	20
4.3. Inhibitori gorenja.....	23
4.4. Dodaci za modificiranje električnih svojstava	24
4.5. Punila	25
4.5.1. Svojstva punila.....	25
4.5.2. Punila za poliolefine.....	29
4.5.2.1. Punila za polietilene.....	30
4.5.2.2. Punila za polipropilene	31
5. SILICIJEV DIOKSID (SiO ₂)	33
5.1. Pirogeni silicijev dioksid.....	34
5.2. Precipitirani silicijev dioksid	35
5.3. Silicijev dioksid kao punilo protiv blokiranja.....	36
5.4. Primjena silicijevog dioksida	37
6. ZAKLJUČAK.....	40
LITERATURA.....	41

POPIS SLIKA

	Broj stranice
Slika 1. Upotreba plastičnih materijala u svijetu 2016.	3
Slika 2. Strukturna formula polietilena	5
Slika 3. Struktura glavnih tipova polietilena	6
Slika 4. Strukturna formula polipropilena	7
Slika 5. Taktnost polipropilena	8
Slika 6. Primjer svojstava koja se poboljšavaju dodavanjem određenih vrsta aditiva	13
Slika 7. Krute (a) i savitljive cijevi (b) izrađene od krutog i plastificiranog PVC-a	15
Slika 8. Učinci vanjske izloženosti UV zrakama	22
Slika 9. Upotreba koncentrata punila na bazi PP-a	25
Slika 10. Idealizirani oblici tipičnih punila	27
Slika 11. Učinak stearatnog premaza punila na neka svojstva homopolimera PP	32
Slika 12. Strukturna formula SiO ₂	33
Slika 13. Priprema pirogenog silicijevog dioksida u plamenu	35
Slika 14. Proces proizvodnje precipitiranog silicijevog dioksida	36
Slika 15. Primjer depozita dijatomejske zemlje	37

POPIS TABLICA

	Broj stranice
Tablica 1. Udio zastupljenosti aditiva u polimerima	12
Tablica 2. Udio zastupljenosti aditiva u industriji polimera	12
Tablica 3. Primjeri komercijalnih AO mješavina za poliolefine	20
Tablica 4. Otpor i dielektrične konstante poliolefina	27
Tablica 5. Pojednostavljena usporedba troškova i svojstava poliolefina s punilima	30

POPIS KRATICA

Kratika	Opis
ABS	akrilonitril/butadien/stirenska plastika
AO	aditivi protiv oksidacije
BDP	bruto domaći proizvod
BOPP	dvoosno orijentirani polipropilen
EVOH	etilen/vinil-alkoholna plastika
HALS	sprječeni aminski svjetlosni stabilizatori
PA	poliamid
PE	polietilen
PE-HD	polietilen visoke gustoće
PE-LD	polietilen niske gustoće
PE-LLD	linearni polietilen niske gustoće
PET	poli(etilen-tereftalat)
PE-UHMW	polietilen ultra visoke molekulne mase
PP	polipropilen
PVC	poli(vinil-klorid)
TPE-O	olefinski elastoplastomer

SAŽETAK

U ovom završnom radu ukratko su opisani aditivi, njihova podjela i karakteristike. Detaljnije su obrađeni aditivi za poboljšanje svojstava (punila) za skupinu polimernih materijala pod nazivom poliolefini čiji su predstavnici polietilen i polipropilen.

U radu je posebno obrađen aditiv silicijev dioksid, SiO_2 . Detaljnije su opisane njegove karakteristike te je naveden i opisan njegov utjecaj na svojstva poliolefina.

Ključne riječi: aditivi, punila, poliolefini, SiO_2

SUMMARY

In this final paper additives, their division and characteristics are briefly described. Additives used to improve properties (fillers) for the group of polymer materials called polyolefins, which are represented by polyethylene and polypropylene, were explored in more detail.

Furthermore, the SiO₂ additive was independently addressed in the paper. Its characteristics are described in more detail and its influence on the properties of polyolefins is listed and described.

Key words: additives, fillers, polyolefins, SiO₂

1. UVOD

Industrija polimera bez aditiva ne postoji. Aditivi ili dodaci tvari su koje se ugrađuju u plastiku radi postizanja tehničkog učinka u gotovom proizvodu i njegov su bitan dio. Aditivi mogu biti građeni u obliku monomera, oligomera¹ ili polimera, mogu biti slični kapljevini ili visoko taljivi, te stoga pokazuju vrlo različitu viskoznost u usporedbi s taljevinom polimera u kojoj će se dispergirati. Potrebni su ne samo za izradu obradivih polimernih materijala, nego i za poboljšanje svojstava gotovog proizvoda tijekom upotrebe. Aditiv može biti primarni sastojak koji čini sastavni dio osnovne karakteristike krajnjeg proizvoda ili sekundarni sastojak koji poboljšava učinkovitost i/ili trajnost. Polipropilen je izvanredan primjer koji pokazuje kako polimerni dodaci mogu promijeniti nestabilan i osjetljiv makromolekularni materijal u tržišni proizvod visokog kapaciteta. Proširenje primjene poliolefina u različitim područjima industrije i svakodnevna upotreba u većini je slučajeva postignuta zahvaljujući primjeni takvih specijalnih kemikalija. [1] U radu su detaljnije obrađeni aditivi za poboljšanje svojstava za skupinu polimernih materijala pod nazivom poliolefini.

¹ Oligomeri nastaju oligomerizacijom monomernih jedinica (do 100), polimeri nastaju polimerizacijom većeg broja monomernih jedinica (više od 100). Uklanjanjem jedne monomerne jedinice kod oligomera može doći do značajnih promjena fizičkih svojstava dok kod polimera to nije slučaj

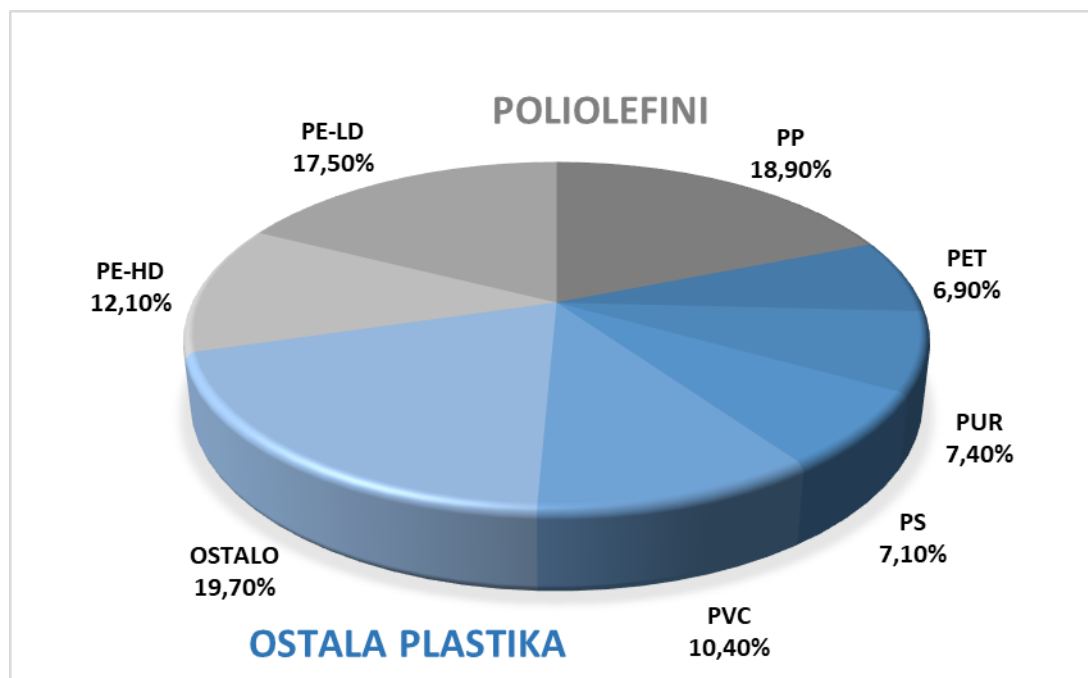
2. POLIOLEFINI

Poliolefini zauzimaju daleko najveći postotak tržišta sintetskih polimernih materijala današnjice. Na slici 1 prikazana je podjela potrošnje prema vrstama polimernih materijala u svijetu, na kojoj se vidi da poliolefini (PP, PE-LD, PE-HD) drže gotovo 50 % tržišta. Nekoliko je razloga za to, poput niske cijene proizvodnje, niske gustoće i visoke kemijske postojanosti. Širok raspon mehaničkih svojstava omogućen je zahvaljujući upotrebi kopolimerizacije, miješanja i aditiva za izradu proizvoda od elastomera preko plastomera do vlakana visoke čvrstoće. Iako su prvi put proizvedeni 1930-ih, još uvijek se bilježe važni pomaci u poboljšanju postupaka proizvodnje i učinkovitosti ovih materijala, a njihova upotreba raste stopom znatno većom od BDP-a. [2]

Danas se u svijetu proizvodi više od 130 milijuna tona poliolefina godišnje, najvećim dijelom uz pomoć Ziegler–Nattinih katalizatora. Poliolefini su promijenili svijet. Ne samo da su polimeri koji se najviše proizvode, već pokazuju i neprekinuti porast proizvodnje. Poliolefini su održivi materijali niske gustoće, koji nude širok izbor primjena jer sadržavaju samo atome ugljika i vodika. Za proizvodnju su potrebni samo lako dostupni i netoksični monomeri, a ona se odvija gotovo bez gubitaka ili nuspojava. Nakon kraja njihove upotrebe, poliolefini se mogu lako reciklirati mehaničkim postupcima do jednostavnih tvari, pirolizom do plina i nafte ili spaljivanjem do energije. [3]

Poliolefini su inertni, imaju nisku toplinsku provodnost (dobri su izolatori) i nisu podložni napadima većine kemikalija. Kao plastomeri, većina poliolefina može se mehanički reciklirati; međutim, zahvaljujući kemijskoj i ugljikovodičnoj strukturi, oni su prikladni i za kemijsko recikliranje putem kreiranja (pirolize) i rasplinjavanja. [4]

Polietilen (PE) i polipropilen (PP) polimeri su koji se nazivaju poliolefini. U cijelom svijetu ovo su dva plastična materijala koja se najčešće upotrebljavaju. Jedan od razloga upravo su različite primjene u kojima se ovi materijali upotrebljavaju: uglavnom u ambalaži, ali također i u igračkama, cijevima, poklopcima za kabele, automobilskim dijelovima, brodskoj užadi ili čak pancirnim prslucima. [4]



Slika 1. Upotreba plastičnih materijala u svijetu 2016. [5]

U građevinskim i infrastrukturnim projektima troše se velike količine poliolefina. Za razliku od ambalaže, koja je kratkotrajna, u ovim se primjenama očekuje da će poliolefinski proizvodi trajati desetljećima. Cijevi, žice, obloge za kabele i drvno-plastični kompoziti (engl. *wood-plastic composites*, *WPC*) na bazi poliolefina glavni su potrošači tih materijala, a redovito se pronalaze nove vanjske primjene. Za cijevi i bačve, polietilen visoke gustoće (PE-HD) i PP među vodećim su plastomerima, uz poli(vinil-klorid) (PVC) i akronitril/butadien/stirensku plastiku (ABS). U proizvodnji žica i kabela poliolefini zamjenjuju PVC. [6]

Pet je glavnih područja primjene koja troše najviše poliolefina: [6]

- 1) Filmovi, folije i ploče glavni su proizvodi u kojima se rabi PE, uključujući stezljive i rastezljive filmove, ambalažu za hranu, vrećice i rukavce.
- 2) Iako toplo oblikovanje zamjenjuje injekcijsko prešanje u sve više poliolefinskih primjena, injekcijsko prešanje još je uvijek od velike važnosti za, najčešće, injekcijski prešani polimer, PP i u manjoj mjeri PE-HD.

- 3) Za proizvode oblikovane ekstruzijskim puhanjem, i dalje se najčešće rabe PE-HD, PP i PE-LD.
- 4) Ekstrudiranje profila troši ogromne količine poliolefina za proizvodnju vodovodnih i plinskih cijevi i žica te obloga i izolacija kabela.
- 5) Vlakna za razne namjene troše velike količine poliolefina, posebno PP.

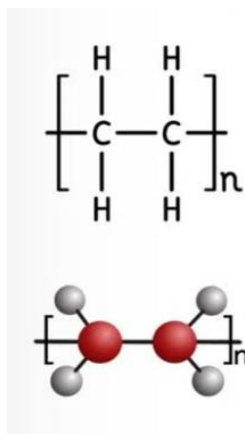
Automobilski sektor veliki je potrošač poliolefina. Manji (ili barem lakši) automobili vjerojatno će postati popularniji u budućnosti, a za njih su materijali na bazi PP-a već postali glavni izbor. Nekoliko modela automobila sada sadržava i više od 50 kg PP-a, a u mnogim automobilima više od polovice sadržaja plastike temelji se na PP-u. [6]

Glavni razlog upotrebe takve vrste materijala na primjeru automobila upravo su svojstva koja posjeduju: [6]

- niži troškovi proizvodnje
- niža masa vozila: s obzirom na prijetnju koju predstavljaju povećanje cijena nafte i novi propisi o emisijama i potrošnji goriva, proizvođači automobila istražuju sve opcije za smanjenje mase vozila. Njihove napore podržat će inherentno niska gustoća poliolefinskih materijala i posljedično lagane komponente.
- mogućnost recikliranja i održivost: potpuni poliolefinski sustavi plastičnih unutarnjih ili vanjskih dijelova, barem bi teorijski omogućili potencijalno lakšu sanaciju i ponovnu upotrebu komponenti i mljevine koja se dobije drobljenjem automobila nakon isteka vijeka trajanja vozila.

2.1. Polietilen (PE)

Polietilen (PE), unatoč tome što ima najjednostavniju osnovnu strukturu od svih polimera (ponavljanje CH_2 jedinica), plastomer je koji zauzima najveći udio u proizvodnji i primjeni plastičnih materijala. Na slici 2 prikazana je njegova strukturna formula.



Slika 2. Strukturna formula polietilena [7]

Polietilen je najčešći i najisplativiji plastični materijal koji se svugdje primjenjuje. Može se lako preraditi i transformirati u razne oblike. PE ima sposobnost lakog mijenjanja tijekom prerade, što daje relativno veću duljinu lanca, gustoću i kristalnost, zahvaljujući kojima PE proizvodi dobivaju prilagođena svojstva za razne primjene. [8]

2.1.1. Fizikalno-kemijska svojstva polietilena

Polietilen je [9]:

- plastomer koji se lako prerađuje
- fleksibilan
- postojan na niske temperature, rastezna naprežanja i abraziju
- niske toplinske provodnosti
- dielektrik (fizikalna svojstva polietilena, povezana s provođenjem električne energije, različita su za svaki tip polietilena).

Polietilen se primjenjuje za proizvodnju: [9]

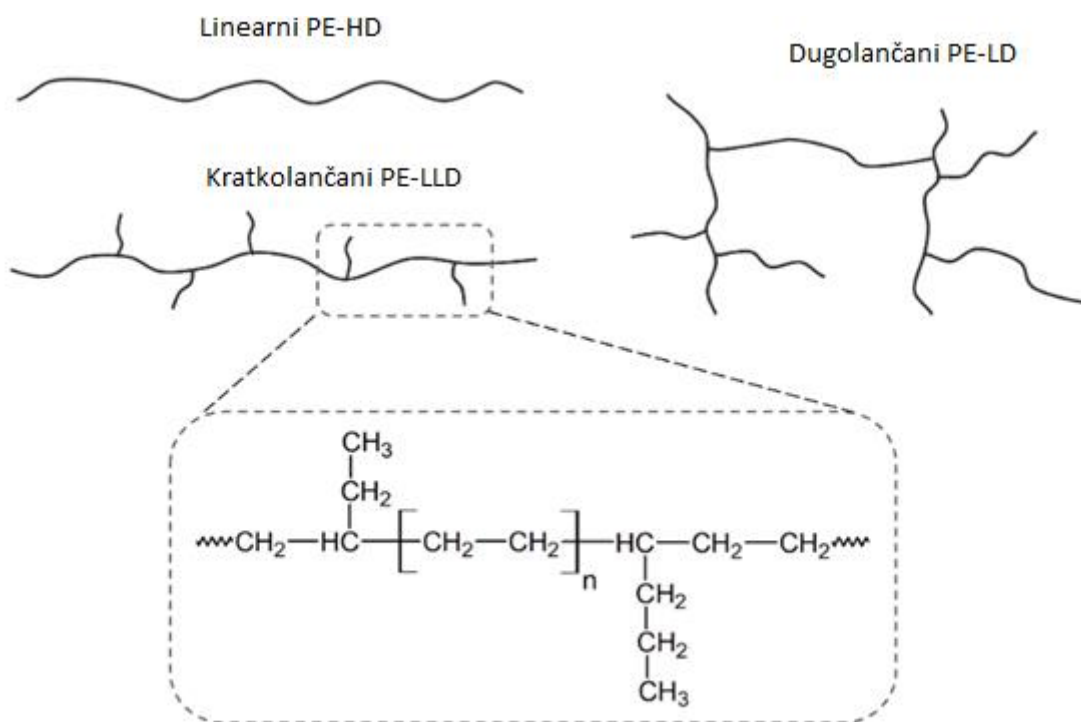
- cijevi i ventila za sustave vode, kanalizacije, ventilacije i grijanja
- spremnika za tekućine, kemikalije, goriva, kućni otpad
- boca za piće i kozmetiku
- podova otpornih na kemikalije
- omotača optičkih kabela
- automobilskih dijelova, električnih alata

- igračkaka
- kućanskih aparata i pribora.

Na temelju molekularne strukture koja je prikazana na slici 3 i svojstava, polietilen je moguće podijeliti u nekoliko tipova: [9]

- polietilen niske gustoće (eng. low density polyethylene, PE-LD)
- linearni polietilen niske gustoće (eng. linear low density polyethylene, PE-LLD)
- polietilen visoke gustoće (eng. high density polyethylene, PE-HD)
- polietilen vrlo visoke molekularne mase (eng. ultra high molecular weight polyethylene, PE-UHMW).

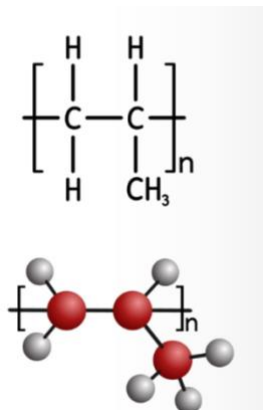
Na slici 3 prikazana je struktura glavnih tipova polietilena.



Slika 3. Struktura glavnih tipova polietilena [10]

2.2. Polipropilen (PP)

Polipropilen (PP) linearni je polimer ugljikovodika, izražen kao C_nH_{2n} . Jedan je od najsvestranijih polimera dostupnih za primjenu, i kao plastomer i kao vlakno, na gotovo svim tržištima krajnje upotrebe plastike. Na slici 4 prikazana je njegova strukturna formula.

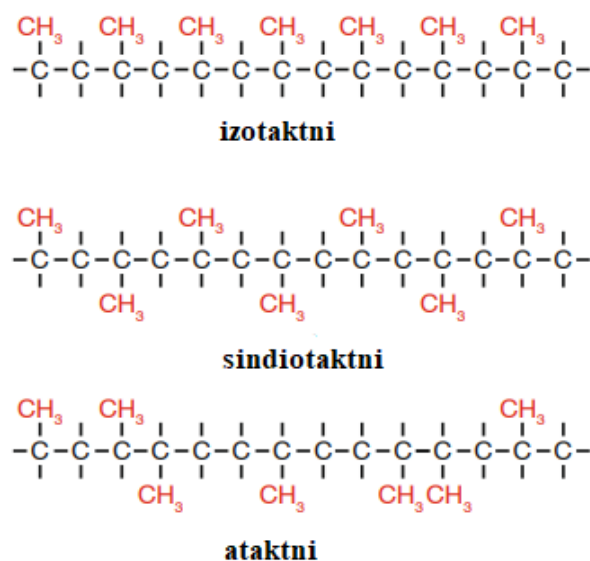


Slika 4. Strukturna formula polipropilena [7]

Najlakša je vrsta polimernog materijala s gustoćom od $0,90 \text{ g/cm}^3$. Ima izvrsnu kemijsku postojanost i može se prerađivati u mnogim postupcima proizvodnje kao što su injekcijsko prešanje i ekstrudiranje. [11]

Polipropilen nastaje polimerizacijom plina propilena. Dobiva se visokotemperaturnim krekiranjem naftnih ugljikovodika i propana. Razlikuju se izotaktni i ataktni polipropilen te polipropilen sindiotaktne strukture. [12]

Redoslijed (slika 5), po kojem se funkcionalne skupine smještaju na polimerni lanac naziva se taktnost. Polimeri s bočnim skupinama koje su smještene slučajnim redoslijedom nazivaju se ataktni. Polimeri čije se bočne skupine nalaze na istoj strani polimernog lanca su izotaktni, dok se oni čije se grupe naizmjenično smještaju s obje strane polimernog lanca nazivaju sindiotaktni. [13]



Slika 5. Taktnost polipropilena [13]

Taktnost u polimeru određuje stupanj kristalnosti koji polimer može dosegnuti, pa tako izotaktni polipropilen postiže visok stupanj kristalnosti i zbog toga je krut, čvrst i tvrd. [13]

2.2.1. Fizikalno-kemijska svojstva polipropilena

Polipropilen je [14]:

- polukrut
- proziran
- dobre kemijske postojanosti
- tvrd
- dobre otpornosti na zamor
- dobre toplinske postojanosti.

Polipropilen ima sklisku površinu na dodir, što ga čini idealnim za: [15]

- plastični namještaj
- primjene s niskim trenjem, kao što su zupčanci u strojevima i vozilima.

Postojan je na kemijsku koroziju, što ga čini izvrsnim izborom za pakiranje sredstava za čišćenje, izbjeljivača za rublje i proizvoda prve pomoći.

PP je plastomer koji se upotrebljava u brojnim primjenama koje uključuju predmete za kućanstvo, deklaraciju, ambalažu, tekstil itd. Zbog svoje niske cijene i brojnih mogućnosti prerade, PP je širokoprimjenjiv polimer, posebno u automobilskoj industriji. [16]

Polipropilen i polietilen imaju mnogo sličnih svojstava. Međutim, polipropilen se od polietilena razlikuje u sljedećem: niže je gustoće, više radne temperature, tvrdi je i čvršći, otporniji je na tenzokoroziju i osjetljiviji na oksidaciju i djelovanje kemikalija. [12]

3. ADITIVI POLIMERIMA

Polimerni proizvodi dotiču gotovo sve aspekte ljudskih života, od svakodnevne ambalaže do "neprimjetnih" primjena, kao što su plinovodi ispod ulica. Polimeri mogu uključivati jednostavne plastomere poput polietilena, veliki izbor kaučukovih smjesa, ljepila, premaza, brtvila i mnoge druge. Polimerni materijali su u odjeći i obući, u hrani, služe kao zaštitni premazi, a upotrebljavaju se čak i u pripremi materijala kao što je keramika. Pojmovi kao što su polipropilen, poli(viniliden-fluorid), polikarbonat i etilen-propilenski kaučuk identificiraju osnovni polimer; međutim, oni se rijetko upotrebljavaju u čistom obliku zbog brojnih razloga. Širok raspon korisnosti i primjene polimera proizlazi iz sposobnosti modificiranja osnovnog polimera upotrebom organskih i anorganskih aditiva.

Aditivi se mogu upotrebljavati za podešavanje svojstava polimera za određenu primjenu jer primjerice omogućuju visoku otpornost na temperaturnu oksidaciju, poboljšanu fleksibilnost, zadržavanje boje, antistatička svojstva ili povećanje otpornosti na udarce. Drugim se polimerima dodaju aditivi iz ekonomskih razloga, pa se skupom osnovnom polimeru dodaju jeftiniji aditivi kao što su gline, ponovno mljeveni polimeri, drugi polimeri ili pjenila koja snizuju gustoću. [17]

Aditivi se odabiru ovisno o vrsti polimera u koji će se dodati ili primjeni za koju će se upotrijebiti. Prikladan izbor aditiva pomaže u razvoju plastičnog materijala s dodanom vrijednošću, poboljšane trajnosti. [18]

Kako bi se poboljšala svojstva polimera, aditivi moraju biti u interakciji s polimernom matricom i mehanizmima koji ga teže degradiraju. Nažalost, također mogu stupiti u interakciju s drugim aditivima ili s vanjskim okruženjem na neočekivane načine. Jedan aditiv tako može poboljšati svojstvo X, a pogoršati svojstvo Y. [6]

Dodavanje aditiva čini polimerne materijale prikladnima za višestruku primjenu na tržištu plastičnih i gumenih proizvoda: u automobilskoj industriji, konstrukcijama, ambalaži, elektronicima, telekomunikacijama, i dr. [19]

Bez aditiva, mnogi bi polimerni materijali bili ograničene upotrebe. Postoje različiti fizički oblici tvari koji se dodaju polimerima: prašci, nepravilne ljuskice, kuglice, granulati, leće i pastile, emulzije i kapljevine. Većina aditiva krute su tvari. [1]

Trenutačni je trend pretvorba nekih tradicionalnih aditiva u ekološki prihvatljivije oblike proizvoda, koji nude veću sigurnost i lakši su za rukovanje i miješanje. Tradicionalni aditivi u obliku praha ispuštaju prašinu i imaju tendenciju nepravilnog protoka u opremi za dobavu, čime uzrokuju probleme vezane za higijenu radnika i rukovanje. Aditivi u idealnom fizičkom obliku imaju sferni oblik proizvoda ($d_{50} = 500 - 1500 \mu\text{m}$), osiguravaju visoku homogenost i izvrsno dispergiraju, mehanički su otporni i ne pokazuju segregaciju u polimeru.[1]

U masi polimernih materijala aditivi u polimerima sudjeluju s 5 do 7 %, a u cijeni s oko 10 %. Potražnja za polimernim aditivima u svijetu je procijenjena na 9 milijuna tona, uz godišnje stope rasta podjednake godišnjim stopama rasta potražnje za polimernim materijalima. Zahtjevi koji se postavljaju zbog zabrinutosti za okoliš uzrokuju smanjenje upotrebe aditiva, te usporavaju rast potražnje. Iako od ukupno potrošenih aditiva na omekšavala otpada oko 60 %, njihov se budući rast procjenjuje na samo 1 %, zbog mnogobrojnih zakonskih ograničenja koja se počinju primjenjivati na tu skupinu aditiva. Gotovo 65 % aditiva namijenjeno je smješavanju s poli(vinil-kloridom) (PVC) i upravo su oni omogućili širenje upotrebe PVC-a na mnoga područja, npr. građevinarstvo i medicinu. [20]

Stupanj raspodijeljenosti aditiva u polimernoj matrici uglavnom ovisi o: [21]

- kemijskoj prirodi aditiva i polimera
- fizikalnom stanju aditiva: kapljevinna, samljevena ili usitnjena krutina, viskozni, visokoelastični ili plastični materijal
- procesu smješavanja i njegovoj djelotvornosti.

Zastupljenost aditiva u polimerima prikazana je u tablici u nastavku:

Tablica 1. Udio zastupljenosti aditiva u polimerima [21]

Polimer	Zastupljenost aditiva u polimeru, %
PVC	65 – 70
Poliolefini	10
Polistiren	5
Ostali	15 – 20

Udio zastupljenosti aditiva u polimernoj industriji prikazan je u tablici u nastavku:

Tablica 2. Udio zastupljenosti aditiva u industriji polimera [21]

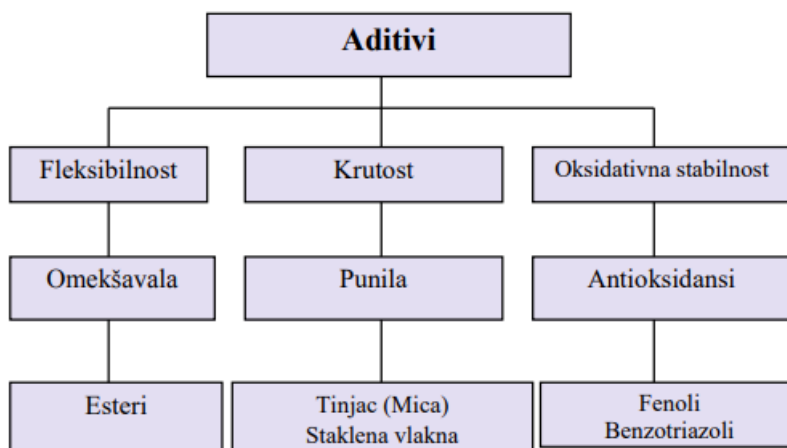
Dodatak (aditiv)	Zastupljenost aditiva u industriji polimera,%
Plastifikatori (omekšavala)	59
Sredstva za smanjenje gorivosti	12
Dodatci za povećanje žilavosti	8
Toplinski stabilizatori	6
Maziva	6
Antioksidansi	3
Peroksidi	2
UV stabilizatori	1
Ostali	3
<i>Ukupno</i>	<i>100</i>

3.1. Podjela i karakteristike aditiva

Aditivi se po svojoj funkciji mogu podijeliti u nekoliko skupina: [22]

- a) aditivi za preradbu: toplinski stabilizatori, maziva, sredstva za odjeljivanje, regulatori viskoznosti i tiksotropni aditivi, dodaci za umreživanje
- b) modifikatori mehaničkih svojstava: plastifikatori, dodaci za povećanje žilavosti, punila, ojačala, prianjala
- c) modifikatori površinskih svojstava: vanjska maziva, regulatori adhezivnosti, antistatici, dodaci za smanjenje blokiranja
- d) modifikatori optičkih svojstava: pigmenti i bojila, strukturizatori
- e) aditivi za povećanje postojanosti: svjetlosni stabilizatori, antioksidansi, biocidi
- f) ostali aditivi: dodaci za smanjenje gorivosti, pjenila.

Na slici 6 u prvom su redu prikazana svojstva koja se poboljšavaju određenom vrstom aditiva (drugi red). U trećem redu naveden je primjer kemijskih tvari koje se upotrebljavaju kao aditivi za te namjene.



Slika 6. Primjer svojstava koja se poboljšavaju dodavanjem određenih vrsta aditiva [23]

U sljedećim poglavljima nešto će se više reći o dodacima koji u današnje vrijeme bilježe najširu primjenu: punilima, omekšavalima i mazivima.

3.2. Punila

Punila su fino dispergirani, praškasti, pločasti ili kuglasti aditivi, te vrlo kratka vlakna, koji se dodaju polimerima u relativno maloj količini, obično 5 do 25 %. [21]

Punila u obliku čestica praškaste su tvari, s česticama veličine manje od 100 μm , koji se dodaju polimerima radi smanjenja troškova, poboljšanja prerade i/ili modificiranja jednog ili više svojstava. Pri odabiru punila u obliku čestica prvo se moraju razumjeti kriteriji učinka za materijal u koji se dodaju, a zatim odabrati ili proizvesti materijal koji odgovara tim kriterijima po konkurentnoj cijeni. [24]

Punila se dodaju polimerima iz raznih razloga: radi smanjenja troškova, poboljšanja prerade, kontrole gustoće, optičkih učinaka, poboljšanja toplinske provodnosti, kontrole toplinske širljivosti, modificiranja električnih i magnetskih svojstava, poboljšanja otpornosti na plamen i poboljšanja mehaničkih svojstava, kao što su tvrdoća i otpornost na trganje. Svaka vrsta punila ima različita svojstva, a na njih utječu veličina čestica, oblik i kemijski sastav površine. [25]

Primjer punila je i kalcijev karbonat (kreda, dolomitno brašno) koji pojeftinjuje različite plastomerne proizvode i poboljšava mehanička svojstva. [21]

Tvrdoća mineralnih punila ima znatnu važnost u primjeni polimera. Općenito su meka punila poželjnija jer ona tvrđa uzrokuju trošenje strojeva za miješanje i mogu dovesti do skraćivanja vlakana kada se rabe zajedno s ojačavalima od staklenih vlakana. Tvrda punila, kao na primjer kristalni silicijevi dioksidi, često se upotrebljavaju kada je potrebna otpornost kod visoke abrazije, osobito kod duromera. [26]

3.3. Plastifikatori

Plastifikatori ili omekšavala aditivi su koji se dodaju kako bi se poboljšala preradljivost materijala ili kako bi se poboljšala savitljivost i gumasto ponašanje za primjene na niskim temperaturama. Na primjer, plastifikatori se dodaju PVC-u za izradu savitljivih cijevi ili za poboljšanje preradljivosti krutog PVC-a. Plastifikator se također može rabiti za kontrolu viskoznosti, disperziju čestica u polimernoj matrici i odvajanje proizvoda od kalupa. Plastifikatori su obično niske molekularne mase ili oligomerni materijali koji mogu biti nepolimerni materijali ili polimerni modifikatori žilavosti. Neki oblici kopolimera također se mogu upotrebljavati kao plastifikatori. Omekšavala je potrebno temeljito umiješati u polimernu matricu kako bi se postigla ujednačena svojstva. Plastificiranjem se ne stvaraju kemijske veze; vezanje aditiva plastifikatora za polimerni lanac moglo bi uvelike smanjiti učinkovitost aditiva u plastificiranju. [27]

Slika 7 prikazuje krute cijevi i savitljive cijevi izrađene od krutog i plastificiranog PVC-a.



a)

b)

Slika 7. Krute (a) i savitljive cijevi (b) izrađene od krutog i plastificiranog PVC-a [27]

3.4. Maziva

Primarna je funkcija maziva poboljšati svojstva osnovnog materijala u različitim radnim uvjetima i zahtjevima preradbe. Mazivo je tvar koja se upotrebljava za kontrolu trenja i trošenja površina u kontaktu relativno gibajućih tijela. Koncentracija različitih aditiva ograničena je različitim čimbenicima, kao što je njihova primarna funkcija (na primjer disperzivnost, zaštita od trošenja i tako dalje), njihovo sinergijsko ili antagonističko ponašanje s drugim aditivima i propisima koje postavljaju industrijska tijela. [28]

Maziva poboljšavaju svojstva proizvoda na način kojim omogućuju sjajnost, toplinsku stabilnost tijekom preradbe, postojanost na svjetlost, otpornost prema degradaciji korozivnim sredstvima i prema apsorpciji vode, bolju disperzivnost punila, bolja električna, optička i mehanička svojstva. [21]

Maziva se mogu kategorizirati u različite vrste na temelju njihove općenite uloge poboljšanja performansi i produljenja vijeka trajanja. Prva su kategorija aditivi koji mazivu daju nova svojstva, poznati i kao aditivi za zaštitu površine. Primjeri uključuju aditive protiv trošenja, aditive za ekstremne pritiske, inhibitore korozije, deterdžente i sredstva za raspršivanje. Druga vrsta aditiva poboljšava postojeća svojstva koja su već prisutna u mazivu te su stoga poznati kao aditivi za poboljšanje performansi. U ovu vrstu spadaju poboljšavala smične viskoznosti, modifikatori viskoznosti, modifikatori trenja. Treća vrsta aditiva, poznata kao zaštitni aditivi za maziva, oni su koji se suprotstavljaju negativnim učincima ili promjenama koje se događaju tijekom vijeka trajanja maziva. To uključuje sredstva protiv pjenjenja i antioksidanse. [28]

4. ADITIVI ZA POLIOLEFINE

Kao i druge popularne obitelji polimera, proizvodnja poliolefina prilično je postojano rasla od 1990-ih. Poliolefini postupno preuzimaju sve veći udio primjene od drugih materijala poput PVC-a i polistirena. Na primjer, 1999. godine proizvodnja PP-a je u SAD-u premašila godišnju proizvodnju PVC-a i od tada postupno povećava svoje vodstvo. [6]

Potrošnja poliolefinskih aditiva, poput stabilizatora, raste brže od aditiva za PVC. Većina svih proizvedenih polimernih aditiva upotrebljava se za proizvodnju PVC-a. Naime, više od 30 % PVC-a sadržava plastifikatore i druge aditive. Nasuprot tome, poliolefini upotrebljavaju samo oko 10 % svih proizvedenih aditiva za plastiku. [6]

Poliolefini su dovoljno mladi moderni materijali pa s njima tek treba osvojiti nova tržišta. Nove tehnologije sinteze poliolefinskih reaktora i aditivi omogućuju im prodor na tržišta kojima trenutno dominiraju drugi plastični materijali. Zahvaljujući upotrebi aditiva koji pridonose povećanju otpornosti na djelovanje ultraljubičastog zračenja koji uzrokuje gubitak intenziteta boje plastičnog materijala, poliolefine obilježava veća trajnost što zadovoljava kriterije potrošača. [6]

Za vanjske primjene, to znači da poliolefini zahtijevaju bolju postojanost na ultraljubičasto svjetlo (npr. za veliku opremu za igrališta ili skladišne jedinice) sa svjetlosnim stabilizatorima. No i u unutrašnjim se primjenama traži trajnost i dobar izgled. Ovdje aditivi daju nova estetska svojstva poliolefinima, povećavajući tržišnu privlačnost plastike. [6]

Aditivi koji se upotrebljavaju u velikim količinama u poliolefinima i ostalim polimerima uključuju anorganska punila koja čine više od polovice tržišnog udjela polimernih aditiva. Ovi trendovi pokazuju da poliolefini postaju sve specijaliziraniji, s pažljivijim formulacijama dizajniranim za svaku krajnju upotrebu. [6]

Aditive često integriraju prerađivači plastike koji upotrebljavaju koncentrate (engl. *masterbatch*). [6] Koncentrati su smjese koje sadržavaju aditive koji su bitni za izgled i učinkovitost konačnog proizvoda. Koncentrat također može uključivati i bojila. Općenito govoreći, koncentrat se sastoji od plastičnih kuglica koje sadržavaju koncentrirane količine aditiva kao što su pomoćna sredstva za preradu, bojila, antistatici, svjetlosni stabilizatori, punila itd. Postoji mnogo različitih vrsta nosača koncentrata uključujući plastične kuglice koje

su prilagođene da budu kompatibilne s konačnim polimerom koji se upotrebljava u proizvodnji.

[29]

Postoje razni tipovi aditiva poliolefinima, a neki od njih su antioksidansi i toplinski stabilizatori, stabilizatori UV svjetla, usporivača plamena, dodaci za modificiranje električnih svojstava, punila i ojačavajuća vlakna, bojila, nukleatori, pomoćna sredstva za preradu, pjenila, prijanjala, umreživala, dodaci koji poboljšavaju postojanost na sterilizaciju i zračenje, dodaci za modificiranje površine, antimikrobni dodaci, barijerni dodaci itd. U daljnjem tekstu detaljnije su opisani pojedini od navedenih tipova aditiva.

4.1. Antioksidansi i toplinski stabilizatori

Izlaganje polimera toplini, svjetlu ili atmosferskom kisiku može rezultirati značajnom degradacijom svojstava polimera tijekom prerade, skladištenja i primjene. U ugljikovodicima polimera, prisutnost tercijarnih atoma vodika čini polimer sklonim stvaranju slobodnih radikala, što u konačnici rezultira kidanjem lanca ili umreživanjem koje smanjuje učinkovitost. Antioksidansi se primjenjuju kako bi prekinuli ove lančane reakcije uklanjanjem radikalnih intermedijera. Primarno se upotrebljavaju za sprječavanje ubrzane oksidacijske razgradnje tehničkih polimera tijekom prerade i tijekom cijelog njihovog životnog vijeka. Većinom se rabe antioksidansi u polimerima kao što su polietilen, polipropilen, polistiren i ABS. Antioksidansi moraju biti odabrani na temelju činjenice da neće negativno reagirati s drugim sastojcima u polimernom spoju. [30]

Antioksidansi se klasificiraju kao primarni ili sekundarni. Primarni antioksidansi imaju reaktivne vodike koji reagiraju sa slobodnim radikalima (primjeri: ometeni fenoli, sterički ometeni amini i aromatski amini). Sekundarni antioksidansi razgrađuju hidroperokside i sprječavaju lančano grananje fotokemijskih reakcija (primjeri: fosfiti, fosfoniti i tioesteri). Ponekad pojedini antioksidansi može sadržavati karakteristike i primarnog i sekundarnog antioksidansa. Antioksidansi se obično dodaju u koncentracijama od 0,03 do 0,3 %. [31]

Poliolefini su podložni razgradnji slobodnim radikalima kidanjem ili cijepanjem njihovih polimernih lanaca (tj. cijepanjem lanca) ili umreživanjem između lanaca. Ove reakcije dovode do promjena u molekularnoj masi, razdiobi molekularne mase, mehaničkim svojstvima i izgledu. Zbog razlika u molekularnoj strukturi, tendencija prema cijepanju lanca i smanjenoj

molekularnoj masi izraženija je u polipropilenu nego u polietilenu, dok umreživanje ima tendenciju prevladavanja posebno u nerazgranatim vrstama polietilena. [6]

Općenito se odluke o aditivima protiv oksidacije (AO, engl. *anti-oxidant additives*) obično svode na pravljenje kompromisa između željenog učinka i troškova. Odluke o izboru AO i stabilizatora za poliolefine komplicirane su zbog brojnih čimbenika, koji uključuju: [6]

- učinak aditiva s obzirom na vrstu poliolefina i postupak proizvodnje kojim se poliolefin prerađuje (injekcijsko prešanje, ekstrudiranje, rotacijsko kalupljenje...)
- interakcije između aditiva (primjerice sinergistički efekt; aditivi mogu utjecati jedan na drugog na način da njihov ukupni učinak bude veći od zbroja pojedinačnih učinaka)
- fizičke oblike u kojima je aditiv dostupan (npr. kapljevina, prašak ili prethodno izmiješani koncentracije)
- dobavljače (postoje li uvjeti za sigurno skladištenje i isporuku aditiva)
- potencijalne opasnosti po okoliš ili zdravlje.

U tablici 3 navedeni su neki primjeri komercijalnih aditiva protiv oksidacije za poliolefine.

Tablica 3. Primjeri komercijalnih AO mješavina za poliolefine [6]

Tip	Komercijalni nazivi	Oblik	Napomene o primjeni poliolefina
Fenolni + fosfitni	Anox BB2777	prah, granulat	Obrada i zaštita od promjene boje zbog utjecaja plina za PP foliju i cijevi
Fenolni + fosfitni	Songnox 11B	prah	Proces taljenja, boja i dugotrajna toplinska stabilizacija za PE i PP
Fenolni + fosfitni	Ultranox 817	kuglice	Dugoročno sprječavanje sniženja molekularne mase i promjene boje dvoosno orijentiranog polipropilenskog (BOPP) filma i PE-HD rotacijski kalupljenih proizvoda
Fenolni + fosfitni	Dovernox D-711	prah, granulat	Mješavina stabilizatora visokih performansi za PE i PP

4.2. Stabilizatori UV svjetla

Stabilizatori ultraljubičastog (UV) svjetla (UV stabilizatori) štite polimer od degradacijskog napada UV energije ili izlaganja fluorescentnom svjetlu i filtriranom dnevnom svjetlu. [32]

UV stabilizatori dodaju se u vrlo niskim količinama, često 0,1 – 0,5 % mase polimera. Svjetlosna stabilizacija plastike već godinama predstavlja izazov u industriji žice i kabela. Polimeri općenito, a posebno polipropilen, vrlo su osjetljivi na procese razgradnje kada su izloženi oksidacijskoj atmosferi i ultraljubičastom svjetlu. Stoga industrijske formulacije zahtijevaju dodatak UV stabilizatora kako bi se očuvala fizikalna, mehanička i toplinska svojstva tijekom dugotrajnog izlaganja. [33]

UV stabilizatori upotrebljavaju se za sprječavanje procesa fotooksidacije i zaštitu plastike od štetnih UV zraka. UV zaštita može se osigurati na različite načine ovisno o specifičnom UV stabilizatoru koji se primjenjuje. Najčešći tipovi aditiva ponašaju se kao UV apsorberi, prigušivala ili spriječeni amini svjetlosni stabilizatori (engl. *hindered amines light stabilizers*), a u nekim slučajevima može se rabiti više od jednog aditiva za postizanje željene razine UV stabilizacije. [34]

UV apsorberi: uz dovoljno unosa svjetlosti, osjetljive funkcionalne skupine u polimeru, koje se nazivaju kromofori, generiraju slobodne radikale nizom reakcija. Ovaj oblik UV stabilizatora apsorbira UV zračenje kako bi spriječio početak reakcija fotooksidacije. Nakon što se apsorbira, toplina UV zraka rasipa se kroz polimerni lanac. Crna boja izvrstan je UV apsorber pa se često dodaju boje, bojila ili elementarna čađa za zaštitu plastičnih proizvoda od UV svjetla. [34]

Prigušivala: proces fotooksidacije uključuje nekoliko reakcija koje u konačnici stvaraju slobodne radikale koji reagiraju s višestrukim vezama u polimernom lancu, oštećujući pritom integritet plastike. Prigušivala djeluju tako da gase energiju koja se stvara tijekom reakcija fotooksidacije, vraćajući tako pobuđene molekule u osnovno stanje u kojem je manja vjerojatnost propagacije reakcija fotooksidacije koje proizvode slobodne radikale. [34]

HALS: spriječeni amini svjetlosni stabilizatori, ili HALS, oblik su UV stabilizatora koji funkcionira ciljanjem i hvatanjem slobodnih radikala proizvedenih tijekom fotooksidacije, čime se sprječava njihova reakcija sa strukturom polimera. HALS se razlikuju po svojoj strukturi, a općenito imaju strukturu prstena 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. [34]

Na slici 8 prikazani su učinci vanjske izloženosti UV zrakama.



Slika 8. Učinci vanjske izloženosti UV zrakama [6]

S obzirom na potencijalnu degradaciju uzrokovanu UV zračenjem, bez neke vrste unutarnje zaštite ili stabilizacije poliolefini mogu relativno brzo izgubiti svojstva pod Sunčevom svjetlošću ili pod utjecajem UV zračenja. Različiti strukturni oblici poliolefina različito reagiraju na UV zračenje. Visoko razgranati polietilen niske gustoće (PE-LD) ima tendenciju da se brže razgradi od linearnog polietilena niske gustoće (PE-LLD) ili polietilena visoke gustoće (PE-HD). Sve u svemu, razgradnja se lakše odvija unutar amorfne faze polimera nego u kristalnoj fazi. Štoviše, fotooksidacijska ponašanja PE-a i PP-a dovoljno su različita da isti pristup aditiva za zaštitu PE-a možda neće raditi isto u PP-u, čak ni u istim primjenama. [6]

Postoji nekoliko načina na koje aditivi sprječavaju ili prekidaju procese razgradnje koje pokreće UV zračenje. Glomazni aditivi djeluju kao štitovi, fizički štiteći ili blokirajući UV svjetlo da prodre duboko u polimer. Ovi dodaci i druge organske kemikalije također djelomično apsorbiraju UV energiju i otpuštaju je na načine koji nisu štetni za polimer. UV stabilizatori mogu prekinuti ciklus razgradnje hvatanjem slobodnih radikala ili peroksida koje stvaraju. [6]

Svjetlosni stabilizatori za posebne primjene poliolefina: [6]

- vlakna, trake i prediva: vlakna i srodni tanki poliolefinski proizvodi imaju velike površine u odnosu na njihov volumen; stoga zahtijevaju nemigrirajuće, nehlapljive stabilizatore visoke molekularne mase

- automobilski dijelovi: u težnji prema lakšim i jeftinijim automobilima, polipropilen i elastoplastomerni poliolefin (TPE-O) traže se za upotrebu u vanjskim i unutarnjim dijelovima i oblogama automobila
- cijevi: iako su poliolefinske vodovodne i tlačne cijevi često zakopane pod zemljom, većini je potrebna barem neka UV zaštita ako se skladište iznad zemlje i ako su izložene određeno vrijeme
- građevinarstvo i konstrukcija te drvo-plastični kompoziti: sve više PP i TPE-O materijala primjenjuje se za dugotrajne vanjske građevinske proizvode, kao što su krovne ploče, solarne šindre, sporedni kolosijeci, kapci i krovne membrane
- folije: građevinske folije za vanjsku upotrebu (omoti, cerade i pokrivači za bazene) zahtijevaju veliku postojanost na UV zračenje i toplinu. Osobito za poljoprivredne folije, svjetlosno stabilizirani poliolefinski materijali suočavaju se s intenzivnom sunčevom svjetlošću i kiselim pesticidima i poljoprivrednim kemikalijama, tako da je kemijska postojanost izuzetno važna pri izboru stabilizatora.

4.3. Inhibitori gorenja

Inhibitori gorenja sprječavaju ili odgađaju širenje požara potiskivanjem kemijskih reakcija u plamenu ili stvaranjem zaštitnog sloja na površini materijala. Mogu se miješati s osnovnim materijalom (aditivni inhibitori gorenja) ili kemijski vezati s njim (reaktivni inhibitori gorenja). Mineralni inhibitori gorenja obično su aditivni, dok organohalogeni i organofosforni spojevi mogu biti ili reaktivni ili aditivni. [35]

Svjetska potražnja za inhibitorima gorenja raste gotovo 5 % godišnje, a očekuje se da će godišnje količine premašiti oko 2 milijuna tona, u vrijednosti od oko 5 milijardi USD. Čak se 85 % ukupno proizvedenih inhibitora gorenja upotrebljava u proizvodnji plastičnih materijala. Tržišta građevinarstva, elektroničkih potrošačkih proizvoda, motornih vozila i tekstila ostaju najistaknutija za prerađivače plastičnih materijala s inhibitorima gorenja. [6]

Razlozi za rast poliolefinskih spojeva s inhibitorima gorenja nisu iznenađujući jer ih njihova pristupačnost i svojstva čine prikladnim izborom za mnoge primjene gdje postoje moguće prijetnje gorenja. Međutim, s obzirom na to da se poliolefini mogu smatrati inherentno zapaljivima, gotovo kao i kruto gorivo, proizvođači aditiva posvetili su mnogo pažnje inhibitorima gorenja. Poliolefini otporni na gorenje zahtijevaju aditive koji dolaze iz jedne ili više od tri osnovnih obitelji materijala: halogeniranih organskih spojeva koji suzbijaju

gorenje; anorganskih spojeva na bazi minerala; fosfornih spojeva koji smanjuju zapaljivost poliolefina. [6]

PP se lako zapali zbog svoje strukture koja predstavlja potencijalnu opasnost od požara tijekom primjene. Dodavanje inhibitora gorenja u PP jedan je od najprikladnijih načina za uklanjanje ove prijetnje. S razvojem tehnologija usporavanja gorenja, upotreba inhibitora gorenja s niskom toksičnošću, malom količinom dima i ekološki prihvatljivim značajkama postaje važan smjer. [36]

4.4. Dodaci za modificiranje električnih svojstava

Kao izolatori, poliolefini i većina polimera mogu akumulirati statički električni naboj koji može ometati preradu ili krajnju upotrebu materijala u raznim električnim i neelektričnim primjenama. Nakupljanje naboja može uzrokovati stvaranje statičkog elektriciteta, nakupljanje prašine ili udarno pražnjenje (što potencijalno može uzrokovati eksplozije) tijekom proizvodnje i rukovanja filmovima, tkaninama i elektroničkim komponentama. Različiti vodljivi agensi, bilo primijenjeni izvana na plastiku ili ugrađeni iznutra kao aditivi, sprječavaju ovo elektrostatsko nakupljanje povećanjem vodljivosti i smanjenjem volumenskog otpora ili površinskog otpora. [6]

Tipovi aditiva koji se primjenjuju kao dodaci za modificiranje električnih svojstava jesu antistatici (neionski), elektrostatički disipativni modifikatori, vodljiva punila, vodljiva vlakna, vanjski antistatici i vanjski vodljivi premazi.

Antistatici se dodaju polimerima kako bi se omogućila određena električna vodljivost radi izbjegavanja ili smanjenja nakupljanja električnih naboja u konačnim plastičnim proizvodima. Ova vrsta antistatičkog sredstva primjenjuje se, na primjer, u proizvodnji poliolefina, polistirena, poli(vinil-klorida) i akrilonitril/butadien/stirena.

Ovisno o primjeni, antistatici se dijele na vanjske i unutarnje. Vanjski (ili lokalni) antistatici obično su površinski aktivni ionski ili neionski antistatici i obično se nanose na površinu polimera (npr. za površinske tretmane vlakana i filmova), gdje je hidrofobni dio u kontaktu s polimerom. Ova antistatička sredstva također sprječavaju padanje prašine na površinu polimera, čak i ako mogu napustiti polimer redovnom upotrebom, kao što je ispiranje materijala. Obično se upotrebljavaju tamo gdje je potreban kratkotrajni antistatički učinak (na primjer plastična ambalaža elektroničkih dijelova). Unutarnji antistatički agensi ugrađeni su u

polimer tijekom njegove proizvodnje kako bi se razvili vodljivi putevi kroz materijal, čime se omogućuje pražnjenje s površine prema tlu ili pojačanje na površini kako bi se omogućilo rasipanje elektrona u površinskim slojevima. [37]

4.5. Punila

Punilo je čvrsti materijal sposoban promijeniti fizikalna i kemijska svojstva materijala površinskom interakcijom ili njezinim nedostatkom te vlastitim fizičkim karakteristikama. [38]

Na slici 9 prikazana je upotreba koncentrata punila na bazi PP-a.



Slika 9. Upotreba koncentrata punila na bazi PP-a [39]

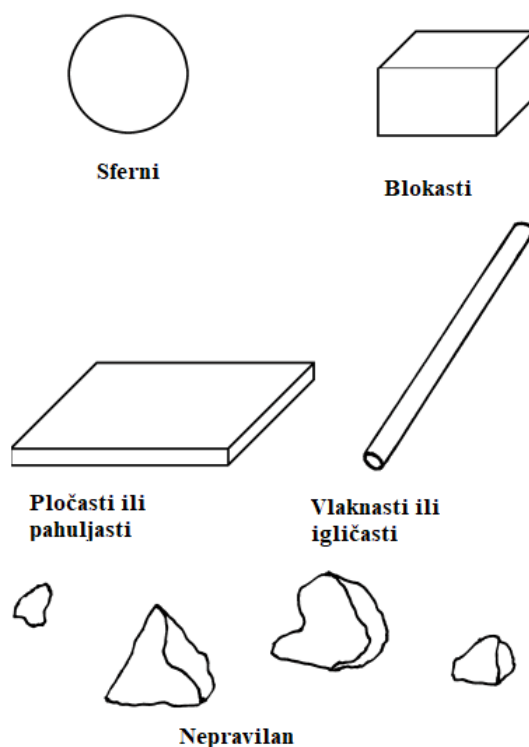
4.5.1. Svojstva punila [38]

Svojstva punila su sljedeća:

- Gustoća materijala: punila se mogu upotrebljavati za povišenje ili sniženje gustoće proizvoda. Budući da gustoća punila može varirati između $0,03 \text{ g/cm}^3$ ili $19,35 \text{ g/cm}^3$, može postojati velika razlika između gustoće punila i polimera. Tako se može dobiti širok raspon gustoća proizvoda.

- Optička svojstva: optička svojstva smjesa ovise o fizičkim karakteristikama punila i drugih glavnih sastojaka, uključujući polimer. Najvažniji je relativni indeks loma dvaju sastojaka. Ovisno o njihovom slaganju, mogu se dobiti prozirni ili neprozirni materijali.
- Boja: punila često uzrokuju probleme u usklađivanju boja i moraju se uzeti u obzir pri dizajnu boja proizvoda. Mnoga punila imaju karakterističnu boju koja je korisna u bojanju materijala. Neka punila (npr. barijev sulfat) pomažu smanjiti razinu bijelog pigmenta zbog svoje sposobnosti posvjetljivanja.
- Površinska svojstva: stotinama godina ljepljive površine posipane su prahom (npr. talkom) kako bi bile odvojene. Talk, CaCO_3 i dijamant osiguravaju svojstva protiv blokiranja. Grafit i druga punila smanjuju faktor trenja materijala. Također površinska svojstva punila određuju mnoga svojstva materijala, kao što su međufazna adhezija, ojačanje, kristalnost i kompatibilnost.
- Oblik proizvoda: punila smanjuju stezanje polimernih pjena. Tinjac i staklena vlakna smanjuju deformaciju i povisuju temperaturu postojanosti oblika. Intumescentna punila brzo povećavaju volumen jer se razgrađuju toplinski šireći materijal i blokirajući širenje plamena.

Na slici 10 prikazani su tipični oblici punila.



Slika 10. Idealizirani oblici tipičnih punila [26]

- Toplinska svojstva: punila mogu smanjiti toplinsku provodnost. Najbolja izolacijska svojstva kompozita postižu se upotrebom šupljih sfernih čestica kao punila.
- Električna svojstva: izborom punila može se utjecati na volumni otpor, statičku disipaciju i druga električna svojstva. Vodljiva punila u obliku praha ili vlakana, plastika obložena metalom i keramika obložena metalom povećat će vodljivost. Mnoga punila povećavaju električni otpor. Upotrebljavaju se u izolaciji električnih kabela. Ionska vodljivost može se modificirati punilima od silicijevog dioksida.

U tablici 4 prikazani su otpor i dielektrične konstante polietilena i polipropilena.

Tablica 4. Otpor i dielektrične konstante poliolefina [38]

Polimer	Otpor, Ω cm	Dielektrična konstanta
Polietilen	$> 10^{15}$	2,3
Polipropilen	$> 10^{15}$	2,2 – 2,6

- Magnetska svojstva: feriti induciraju feromagnetska svojstva i upotrebljavaju se za izradu plastičnih magneta.
- Propusnost: na propusnost plinova i kapljevina utječe izbor punila. Pločasta struktura tinjca ili talka kao punila u bojama i plastici smanjuje prijenos plinova i kapljevina.
- Mehanička svojstva: punila utječu na sva mehanička svojstva. Kombinacije punila mogu se odabrati za optimizaciju različitih mehaničkih svojstava. Punila su ojačana i pružaju otpornost na abraziju.
- Kemijska reaktivnost: mnoga punila imaju utjecaj na kemijske reakcije koje se odvijaju u njihovoj prisutnosti. Brzina reakcije može se smanjiti ili povećati. Punila kao što je ZnO reagirat će s proizvodima UV razgradnje u PE-u kako bi se ograničilo oštećenje. Svojstva gorenja materijala mogu se modificirati punilima, a neki otrovni plinovi koji se inače emitiraju mogu se apsorbirati i reagirati.
- Reologija: reologija mnogih industrijskih proizvoda ovisi o dodatku punila. Primjeri uključuju sredstva za brtvljenje, paste za zube, kozmetiku, topljiva ljepila, papire, boje itd.
- Morfologija: punila utječu na kristalizaciju i strukturu polimera. Oni mogu povećati ili smanjiti brzinu nukleacije² (a time i stopu kristalizacije). Povećanje brzine nukleacije opaženo je u PET-u u prisutnosti tinjca ili polipropilenu u prisutnosti talka.
- Izdržljivost materijala: punila koja odbijaju zračenje i reagiraju s degradirajućim molekulama doprinose trajnosti materijala. Toplinska degradacija može se smanjiti ili povećati prisustvom punila. Dodatak škroba stvara brojne mehanizme koji povećavaju biorazgradivost zahvaljujući opskrbi hranjivim tvarima i također sudjeluju u pokretanju toplinske i UV razgradnje koja smanjuje duljinu lanca i dopušta biološke konverzije.
- Utjecaj na okoliš: punila doprinose postojanosti na gorenje suzbijanjem plamena, povećanjem temperature samozapaljenja, smanjenjem stvaranja dima, smanjenjem prijenosa topline, sprječavanjem kapanja, itd. Punila se upotrebljavaju u kombinacijama za uravnoteženje svojstava. Na primjer, antimonov trioksid povećava dim, dok ga $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ smanjuju. Recikliranje plastike može se poboljšati ugradnjom punila koja smanjuju toplinsku razgradnju.

² Nukleacija označava stvaranje najmanjih kristalnih jezgara čiji je daljnji rast termodinamički potican.

- Učinak ostalih aditiva: punila su ključna u poboljšanju učinaka drugih aditiva. Antistatici, sredstva za ekspaniranje, katalizatori, kompatibilizatori, organski inhibitori gorenja, modifikatori žilavosti, modifikatori svojstava tečenja, toplinski i UV stabilizatori pod utjecajem su prisutnosti punila.
- Smanjenje troškova: smanjenje troškova ovisi o relativnoj cijeni polimera i punila. Cijene punila uvelike ovise o veličini čestica, ali i o pripremi površine, obliku, raspodjeli veličine čestica, čistoći i mnogim drugim čimbenicima.
- Zdravlje i sigurnost: punila su vjerojatno najmanje opasne komponente među aditivima.

4.5.2. Punila za poliolefine

Četiri polimera su najveći potrošači punila, a to su PVC, PP, poliamidi i poliesteri. Potrošnja svakog polimera odražava se na potrošnju punila koja se upotrebljavaju u tom polimeru. Bilo da te korisne promjene svojstava dolaze od najjeftinijih anorganskih punila ili od skupih, dugih staklenih vlakana koja zahtijevaju specifične tehnike izrade i opremu, aditivi za ojačavanje mogu pretvoriti poliolefinske materijale u kompozitne sustave s kompromisima između svojstava i troškova, baš kao i s aditivima kemijskih spojeva. Štoviše, jeftina punila (čiji troškovi nisu izravno povezani s cijenama sirovina za fosilna goriva) nude mogućnosti uštede troškova materijala smanjenjem postotka relativno skupog polimera potrebnog u materijalu. [6]

Izbori punila ne ovise samo o svojstvima koja daju, već i o tome koliko se lako mogu preraditi, kako stupaju u interakciju s polimerom i drugim dodacima, te koliko isplativo se mogu nabaviti i dodati polimeru. U tablici 5 prikazani su usporedba i svojstva poliolefina s određenim punilima. [6]

Tablica 5. Pojednostavljena usporedba troškova i svojstava poliolefina s punilima [6]

Sustav polimera	Troškovi	Utjecaji na mehanička svojstva
Polimer s mineralnim punilima	Smanjeni kada jeftina punila zamjenjuju skuplji polimer	Tipično veća krutost, ali niža žilavost
S modifikatorima žilavosti	Povećani	Veća savojna žilavost
S modifikatorima žilavosti i mineralnim punilima	Povećani, iako mineralno punilo zamjenjuje polimer	Veća savojna žilavost i zadržana krutost

4.5.2.1. Punila za polietilene

PE folije naširoko se upotrebljavaju za ambalažu zbog svojih izvrsnih svojstava: prozirnosti, mehaničke otpornosti, inertnosti i niske cijene. Međutim, kada se takve folije proizvedu, postoji tendencija da se dva ili više kontaktnih slojeva PE folija zalijepe, zbog čega je razdvajanje vrlo teško. Kako bi se smanjilo blokiranje, dodavanje funkcionalnih anorganskih punila za PE folije uobičajena je praksa. Prisutnost funkcionalnih punila čini površinu folije grubljom, smanjujući kontakt između susjednih slojeva folije, zbog čega se smanjuju sile sljepljivanja. Jedan od komercijalno dostupnih aditiva protiv sljepljivanja na tržištu jest mikronizirani talk koji se uobičajeno rabi za polietilen niske gustoće, linearni polietilen niske gustoće i polietilen visoke gustoće. [40]

Polietilen visoke gustoće ima jedinstvena svojstva poput velike fleksibilnosti, dobre sposobnosti obrade i niske cijene, pa se upotrebljava u mnogo primjena. Međutim, ima relativno loša mehanička svojstva da bi se mogao upotrebljavati za specifičnu primjenu.

Talk je punilo koje se najčešće upotrebljava za PE-HD kompozite zbog svoje lamelarne strukture. Njegova upotreba često rezultira učinkom ojačanja u polimernim kompozitima. Sastoji se od hidratiziranog magnezijevog silikata, kemijske formule $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. [41]

Mehanička svojstva ovise o interakciji matrice i punila, ali postoje neke karakteristike punila koja utječu na mehaničko ponašanje kompozita. Većina punila povećava rasteznu čvrstoću, ali kalcinirani kaolin povećava je oko 3 puta više od kalcijevog karbonata ili talka. Žilavost se poboljšava zahvaljujući kalciniranom kaolinu. Snižava se dodatkom ili talka ili kalcijevog karbonata. Električna vodljivost polietilena može se poboljšati dodatkom mnogih punila. Ovisno o omjeru širine i visine, potrebne su različite razine ugljikovih vlakana kako bi se postigao isti učinak. [38]

4.5.2.2. Punila za polipropilene

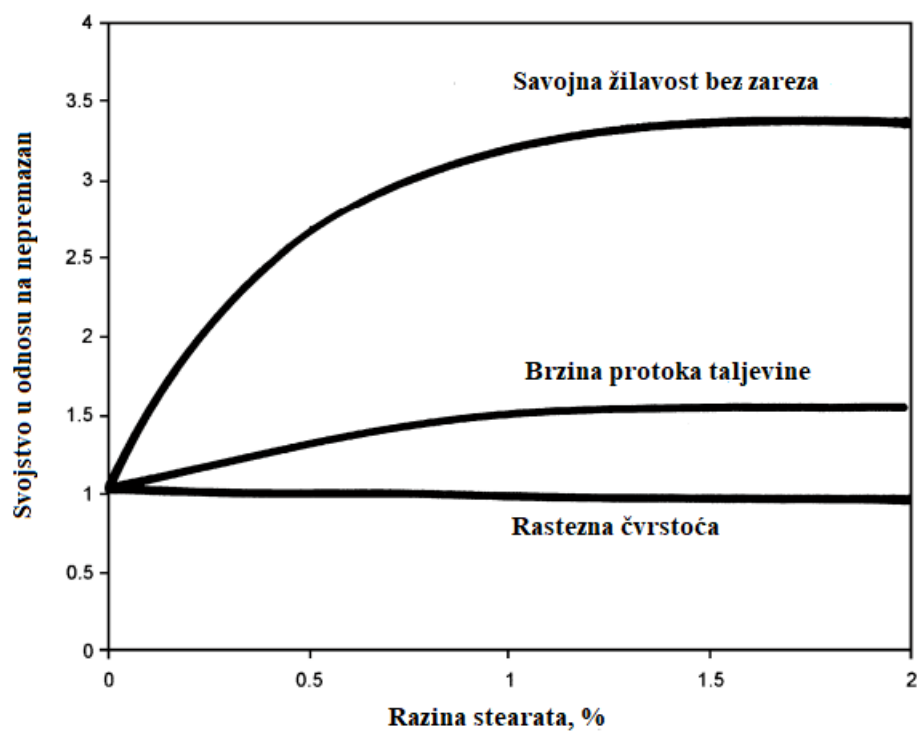
PP je kristalasti polimer, s vrstom kristalnosti koja ima veliki utjecaj na mnoga svojstva. Velike količine punila upotrebljavaju se u polipropilenima za široki broj primjena, a glavna su punila prirodni kalcijev karbonat i talk. Struktura PP-a ima neke važne posljedice na punila, posebice njegova kristalasta struktura, povećana žilavost (nastala uslijed ubacivanja nanočestica gume unutar polimerne matrice) i nestabilnost uzrokovana tercijarnim ugljikom.

Osim sniženja troškova, glavni razlozi za upotrebu punila u PP-u jesu povećanje modula elastičnosti i temperature postojanosti oblika. Druge prednosti uključuju smanjeno stezanje i povećanu toplinsku provodnost (čime se skraćuju vremena ciklusa). Žilavost, posebno na niskim temperaturama, vrlo je važan faktor kod PP-a i na nju punila mogu imati vrlo značajan učinak. Poboljšanje žilavosti i krutosti PP-a može se postići upotrebom kalcijeva karbonata. Ravnoteža između krutosti i žilavosti zaista je vrlo važan faktor u mnogim primjenama PP-a. [26]

Ugrađivanje masnih kiselina u kristalnu strukturu kalcijeva karbonata rezultira povećanom čvrstoćom punila. Naime, prirodni kalcijev karbonat tretiran masnom kiselinom ima posebnu sposobnost povećanja žilavosti PP homopolimera, pri čemu su važni veličina čestica punila, debljina premaza i udio punila. Na slici 11 prikazan je učinak stearatnog premaza punila na neka svojstva homopolimera PP koji sadržava 50 % masenog udjela finog kalcijevog karbonata.

Modifikatori površine kao prijanjala ili veziva također se naširoko upotrebljavaju u PP-u, pri čemu su maleinizirani polipropileni najčešći. Aminožilani se često upotrebljavaju u

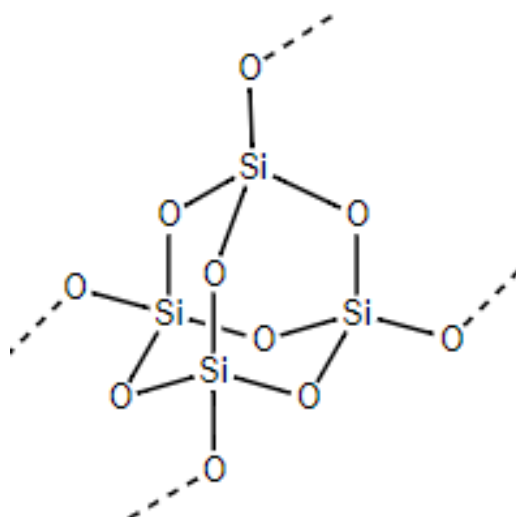
kombinaciji s njima, kako bi se pospješilo vezivanje za punila koja se ne mogu izravno vezati s funkcionalnošću anhidrida kiseline. [26]



Slika 11. Učinak stearatnog premaza punila na neka svojstva homopolimera PP [26]

5. SILICIJEV DIOKSID (SiO₂)

Silika je drugi naziv za kemijski spoj sastavljen od silicija i kisika kemijske formule SiO₂ ili silicijev dioksid. Na slici 12 prikazana je njegova strukturna formula. Postoje mnogi oblici silike. Svi oblici silike identični su po kemijskom sastavu, ali imaju različit raspored atoma. Spojevi silicijevog dioksida mogu se podijeliti u dvije skupine, kristalni (c-silika) i amorfni (a-silika). c-silika spojevi imaju strukture s ponavljajućim uzorcima silicija i kisika. a-silika kemijske strukture su nasumično povezane u usporedbi sa c-silicijevim dioksidom. Svi oblici silicijevog dioksida su krute tvari bez mirisa sastavljene od atoma silicija i kisika. Čestice silike lebde u zraku i tvore neeksplozivnu prašinu. Silika se može kombinirati s drugim metalnim elementima i oksidima u silikate. [42]



Slika 12. Strukturna formula SiO₂ [43]

Otpriblike trećina svih minerala pripada klasi silikata, koja se dijeli na pet podklasa. Trideset i pet drugih elemenata sudjeluje u formiranju različitih silikata koji čine oko 95 % kamene kore zemlje. Većina njih (72 %) pripada podklasi tektosilikata koji se nazivaju okvirni silikati. Feldspat i kvarc su najistaknutije vrste u ovoj skupini. U primjenama punila, skupina silikata od najvećeg interesa je u podklasi tektosilikata. Četiri minerala (kvarc, tridimit, kristobalit i opal) pripadaju skupini silikata, a tri od njih (kvarc, kristobalit i opal) upotrebljavaju se kao punila ili materijali za njihovu proizvodnju. Sastav čistog kvarca je blizu 100 % čistog SiO₂

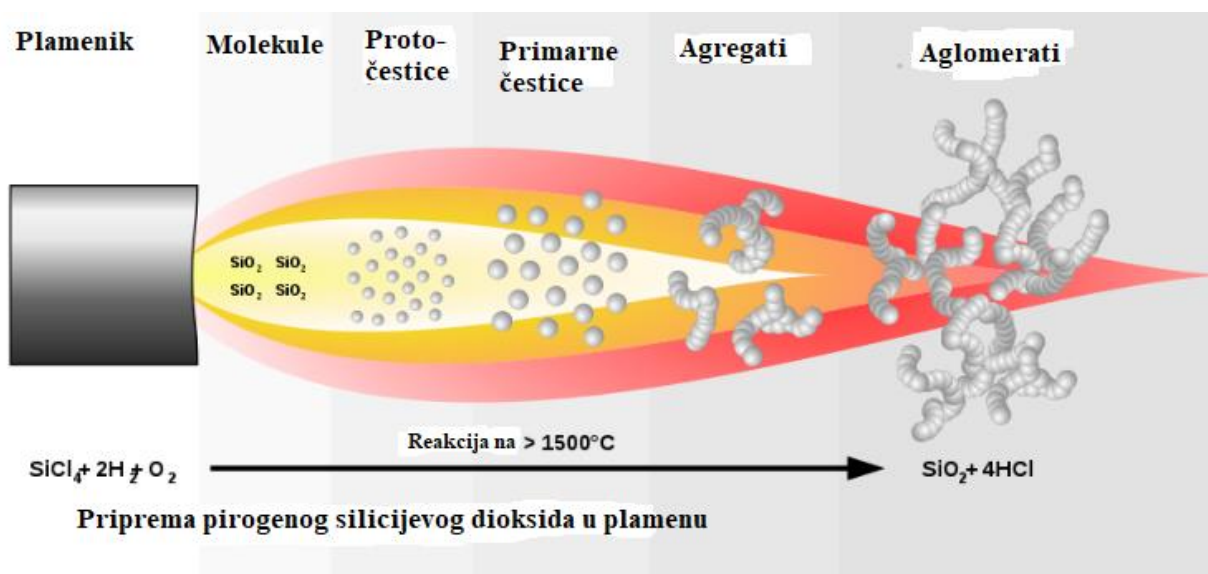
jer je struktura minerala toliko kompaktna i savršena da nema mjesta za zamjenu silicijevog dioksida bilo kojim drugim elementom. [38]

Uobičajena dostupnost silicijevog dioksida nije jedini razlog njegove široke upotrebe. Kemijska inertnost i trajnost silike odredila je njegovu popularnost. Punila o kojima se ovdje raspravlja uključuju ne samo prirodne minerale, već i razne sintetske proizvode. Prirodni proizvodi se mogu podijeliti na kristalne i amorfne. Kristalna silikatna punila uključuju pijesak, mljeveni silikat (ili silikatno brašno) i oblik kvarca – tripoli, dok amorfne vrste uključuju diatomsku zemlju. Uz prirodne proizvode, česta je upotreba sintetskih materijala. Primjenjuju se dvije metode proizvodnje: pirogena ili toplinska (kojom se dobiva pirogeni silicijev dioksid) i mokri postupak (kojom se dobiva precipitirani silicijev dioksid). [38]

5.1. Pirogeni silicijev dioksid

Pirogeni silicijev dioksid je specijalizirani nišni proizvod visoke cijene, a njegova glavna polimerna upotreba je kao punilo za ojačanje silikonskih elastomera. Poput precipitiranih proizvoda, amorfan je i ima vrlo malu veličinu čestica. U usporedbi s precipitiranim silicijevim dioksidom manje je agregiran i ima inertniju površinu. Ova površina ima niži sadržaj hidroksila i puno manje adsorbirane vode. Također, za razliku od precipitiranog silicijevog dioksida, često se prodaje u prethodno obloženom obliku. U nekim slučajevima, trag drugog metalnog oksida (obično aluminijskog oksida) također je ugrađen, a proizvod je tada poznat kao miješani oksid, iako je sadržaj silicijevog dioksida još uvijek obično znatno veći od 90 %. [11]

Slika 13 prikazuje pripremu pirogenog silicijevog dioksida u plamenu.

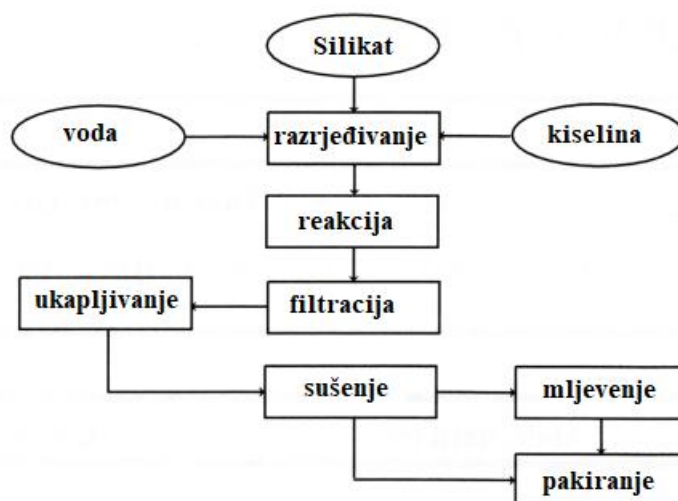


Slika 13. Priprema pirogenog silicijevog dioksida u plamenu [44]

5.2. Precipitirani silicijev dioksid

Precipitirani silicijevi dioksidi sastoje se od malih (10 – 30 nm) primarnih čestica, agregiranih u veće strukture složenog oblika. Zbog svoje amorfne prirode i velike specifične površine, ovi proizvodi imaju visok sadržaj apsorbirane vode (masenog udjela do 7 %). Ova voda ima važnu ulogu u primjeni polimera. Smanjuje prašnjavost i čini se da smanjuje interakciju čestica/čestica, olakšavajući disperziju. I apsorbirana voda i površinski hidroksili također su važni za reakciju sa silanskim vezivima koja se često upotrebljavaju u polimernim spojevima. S druge strane, voda često otežava preradu, jer se mora ukloniti tijekom miješanja, ako se želi izbjeći poroznost tijekom injekcijskog prešanja ili ekstrudiranja. Jedna rijetko spomenuta, ali značajna prednost svih amornih silicijevih dioksida je njihova relativno niska specifična masa (oko 2,0 za precipitirani SiO_2) u usporedbi s većinom drugih mineralnih punila. Njihova specifična masa nije mnogo veća od one čađe. [24]

Na slici 14 prikazan je proces proizvodnje precipitiranog silicijevog dioksida.



Slika 14. Proces proizvodnje precipitiranog silicijevog dioksida [38]

Precipitirani i pirogeni silicijev dioksid upotrebljavaju se za izradu mikroporoznih polimernih proizvoda, osobito za upotrebu kao separatori baterija i papira na bazi polimera. Separatori za olovno-kiselinske baterije značajna su, ali često zanemarena primjena za precipitirani silicijev dioksid. Funkcija separatora jest spriječiti kratki spoj stvaranjem barijere između katode i anode baterije. U isto vrijeme, mora biti propusna i dopuštati ionima da se slobodno kreću između elektroda, a mora biti i robusna te mehanički stabilna. Separatori za olovne baterije mogu biti izrađeni od različitih polimera, kao što su polietilen, poli(vinil-klorid), duromeri ili elastomeri, ali polietilen je polimer koji se najčešće upotrebljava, upravo zbog svoje vrhunske otpornosti na probijanje, fleksibilnosti, sposobnosti da se presavije i postojanosti na oksidaciju. Poželjan je polietilen ultravisoke molekulne mase (PE-UHMW) koji se miješa s precipitiranim silicijevim dioksidom, procesnim uljem i odabranim aditivima, kao što su maziva, sredstva za vlaženje i čađa. Smjesa se ekstrudira kao ploča, a zatim se ulje ekstrahira otapalom kako bi ostala mikroporozna ploča gdje su pore međusobno povezane radi stvaranja puta. Primarna je funkcija silicijevog dioksida pomoći u stvaranju poroznosti. [24]

5.3. Silicijev dioksid kao punilo protiv blokiranja

Amorfne vrste koje se upotrebljavaju kao sredstva protiv sljepljivanja uključuju dijatomejsku zemlju (DE) ili dijatomit. Dijatomit je kredasta sedimentna stijena sastavljena od kostura jednostaničnih vodenih organizama, dijatomita, koji rastu u raznim oblicima i variraju u veličini od 10 μm do 2 mm. Na slici 15 prikazan je primjer depozita dijatomejske zemlje. Kosturi se sastoje od amornog silicijevog dioksida ($\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_x$) poput opala koji ima širok

raspon poroznih, finih struktura. Prirodne su vrste su nekalcinirani praškovi klasificirani prema distribuciji veličine čestica. Tijekom procesa kalcinacije, vlaga (40 % u DE) također se uklanja zbog visoke temperature procesa, što također može uzrokovati sinteriranje dijaminiranih čestica u klasterne. [45]

Dijaminirani ili „prirodni silicijev dioksid,” pruža snažan učinak protiv sljepljivanja pri niskim koncentracijama i anorgansko je sredstvo koje se najčešće upotrebljava, i to za sprječavanje sljepljivanja, iako se njegova upotreba vjerojatno smanjuje. Pokazalo se da je sila sljepljivanja dijaminiranih u PE foliji manja od sila talka kada se svaki od njih upotrebljava u koncentracijama manjim od 0,5 % (iako je njihov učinak protiv blokiranja otprilike jednak u koncentracijama većima od te granice). U usporedbi s drugim anorganskim sredstvima za sprječavanje sljepljivanja, dijaminirani stvara malo zamućenja u tankim filmovima, budući da je njegov indeks loma (1,5) sličan onom polietilena. Dijaminirani nema tendenciju apsorbiranja drugih aditiva u tolikoj mjeri kao druga anorganska sredstva za sprječavanje sljepljivanja, iako apsorbira vlagu. Dijaminirani je skup i njegovi stupnjevi obično sadržavaju niske razine kristalne silicijeve prašine, poznate opasnosti za dišni sustav. [6]



Slika 15. Primjer depozita dijaminirane zemlje [45]

5.4. Primjena silicijevog dioksida

Poliesterski filmovi i premazi za materijale za magnetsko snimanje s poboljšanim svojstvom protiv sljepljivanja, adhezijom i postojanošću na otapala pripremaju se upotrebom silicijevog dioksida kao punila protiv sljepljivanja. Slično tome, razvijena su ljepljiva osjetljiva na pritisak, s dobrim svojstvom protiv sljepljivanja, otpornošću na toplinu i abrazijom, koja sadržava silika-gel. Sintetski silicijevi dioksidi prvenstveno se upotrebljavaju kao sredstva protiv blokiranja u PP i PVC filmovima u usporedbi s dijaminiranim i drugim mineralnim punilima. Za deblje filmove upotrebljavaju se grublje silike s prosječnom veličinom čestica od oko

11 μm . Prednosti upotrebe sintetskih silicijevih dioksida jesu njihova visoka učinkovitost i sposobnost adsorpcije (zbog velike poroznosti) za PVC plastifikatore. Kao sekundarna funkcija, antiblokirajući silicijevi dioksidi ne samo da stvaraju mikrohrpavu površinu, već također poboljšavaju mogućnost prijanjanja tiska na PVC filmovima. Sredstva protiv blokiranja se također upotrebljavaju u površinskom sloju višeslojnih filmova koji sadržavaju polimere kao što su poliamid (PA), etilen/vinil-alkoholna plastika (EVOH), ABS i drugi, te u raznim primjenama poliesterskih filmova, kao što su magnetske vrpce, video vrpce, filmovi za pakiranje, kondenzatori i slično. Za magnetske filmove, uz druge minerale kao što su bariti i aluminijevi oksidi, upotrebljava se vrlo fini silicijev dioksid ($< 1 - 2 \mu\text{m}$) ili kalcijev karbonat submikrometarske veličine ili kineska glina. [45]

Silicijev dioksid ima nisku toplinsku širljivost i visoku krutost, što dovodi do povećanog modula elastičnosti oblikovanog polimera. Međutim, čestice punila od silicijevog dioksida nisu poput ljuskica ili ploča, kao čestice talka ili tinjca, i obično imaju niske omjere širine i visine. To znači da, osim ako su čestice vrlo male, dodatak punila od silicijevog dioksida osigurava relativno nisku površinu za kontakt s polimerom i stoga ojačava polimerni sustav slabije od pločastih punila. Istraživači su također primijetili da PP ispunjen tinjcem, na primjer, sadržava manje šupljina nego PP ispunjen silicijevim dioksidom, što objašnjava veću čvrstoću spojeva tinjca pri 20 % udjela punila. Ova sklonost stvaranju šupljina povećava se s povećanjem sadržaja silicijevog punila. [6]

U usporedbi s ostalim kompozitima polimera i silicijeva dioksida, nanokompoziti PP-a i silicijeva dioksida imaju posebne karakteristike i poboljšana svojstva. Ta poboljšanja uključuju povišenu mehaničku čvrstoću i modul elastičnosti, poboljšanu postojanost na toplinu i plamen te smanjenu propusnost plina. Ta su svojstva dovela do primjene kompozita polipropilenskog silicijevog dioksida u raznim industrijskim područjima, npr. automobilske industriji, industriji ambalaže, industriji ćelija, medicinske i tehničke tekstilnoj industriji.

Uobičajeno, kompozitni materijali PP-SiO₂ mogu se pripremiti jednostavnim miješanjem SiO₂ i PP. Međutim, ovim se pristupom ne može postići dobra disperzija silicijevog dioksida ili PP-a zbog značajne razlike međupovršinskih adhezijskih karakteristika PP-a i silicijevog dioksida, stoga se možda neće dobiti očekivane iznimne karakteristike kompozita. Kako bi se poboljšala međupovršinska adhezija, postojao je poseban interes za kompozite ove vrste u kojima je PP ograničen unutar pora silicija, ponekad do molekularne razine. Stoga su kompoziti PP-SiO₂ obično sintetizirani u nanokompozite s ljuskom jezgre ili strukturama

koje se međusobno prožimaju. U takvim nanokompozitima postoji stabilno kemijsko umrežavanje i/ili uređeno fizičko ispreplitanje između PP-a i silicija.

U usporedbi s drugim kompozitima polimera i silicijevog dioksida, nanokompoziti PP-silicijev dioksid sa strukturama koje se međusobno prožimaju mogu imati neka posebna svojstva. Prvo, strukture koje se međusobno prožimaju mogu spriječiti razdvajanje faza između PP i SiO₂, što dovodi do stabilnosti tijekom pripreme i primjene kompozitnog materijala.

Zahvaljujući toj karakteristici, nanokompoziti PP-SiO₂ mogu se upotrebljavati kao punilo za poboljšanje mehaničke čvrstoće mješavine koja se obično priprema jednostavnim miješanjem silicijevog dioksida i PP-a. Nadalje, nanokompoziti PP-SiO₂ zbog intervalne raspodjele hidrofilnosti i hidrofobnosti prirodni su amfipati, odnosno molekule koje imaju hidrofilni i hidrofobni dio, pa bi se stoga mogli upotrijebiti kao materijali za kromatografiju hidrofobnih interakcija. Štoviše, nanokompoziti PP-SiO₂ imaju dobru biokompatibilnost zbog netoksičnosti PP-a i silicija. Stoga bi se nanokompoziti PP-SiO₂ mogli upotrijebiti kao nosači lijekova u polju biološke farmacije. Osim toga, žilavost silicijevog dioksida u nanokompozitima PP-SiO₂ poboljšala bi se zahvaljujući PP-u i zbog nje bi se omogućila upotreba u litijevim ćelijama u obliku katodnog materijala. Katodni materijali koji su izrađeni od silicijevog dioksida u litijevim ćelijama obično se lako unište tijekom primjene zbog krhkosti silicijevog dioksida. Stoga je katodne materijale od silicijevog dioksida potrebno očvrnuti kako bi se poboljšala njihova učinkovitost. Iako bi mnogi polimeri mogli biti potencijalni kandidati za ispunjavanje ovog posla, PP se može smatrati najboljim zbog svoje žilavosti i više temperature taljenja u usporedbi s drugim polimerima.

Sukladno tome, iz svih gore spomenutih potencijalnih primjena, lako se može zaključiti da je PP idealan kandidat za stvaranje nanokompozita polimera i silicijevog dioksida te da priprema i upotreba nanokompozita PP-SiO₂ sa strukturama koje se međusobno prožimaju imaju vrlo visoku istraživačku vrijednost, kako u znanosti tako i u industriji. [46]

6. ZAKLJUČAK

Dodaci za poliolefine neizostavna su komponenta za proizvodnju polietilenskih i polipropilenskih spojeva, komercijalno najvažniju skupinu plastičnih materijala koja čini gotovo polovicu količine sve proizvedene i upotrijebljene plastike. Ovi polimeri bili bi beskorisni bez raznih dodataka. Aditivi se često upotrebljavaju u dvostrukoj ulozi: s jedne strane, za jačanje zaštite od vanjskih utjecaja i, s druge strane, kao doprinos modifikaciji fizikalnih, kemijskih i toplinskih svojstava konačnog materijala. Većina aditiva predstavlja sigurnosni problem; budući da se radi o finim česticama ili kemikalijama, potencijalno mogu utjecati na zdravlje svake osobe koja im je izložena ako tijekom rada nije propisno zaštićena. Međutim, industrija kontinuirano isporučuje više aditiva u bolje zapakiranim oblicima, dodajući im vrijednost u ranijim fazama proizvodnog procesa, umjesto da samo isporučuje aditive u jeftinijim oblicima, što može izazvati dodatne troškove ili probleme. Isto tako, poboljšani sustavi miješanja i dodavanja pružaju više mogućnosti za oplemenjivače i prerađivače. Bilo da je u obliku praha, paste, kapljevine, granula, pahuljica, koncentrata ili peletiziranih oblika, oblik u kojem se aditivom rukuje i u kojem se on dodaje treba odgovarati opremi i praksi postupka, preradi i količini krajnjeg proizvoda, osjetljivosti aditiva na uvjete skladištenja, prolijevanje i kontaminaciju, te posljednje, ali najvažnije, zdravlju i sigurnosti radnika.

LITERATURA

- [1] Bart J.C.: Additives in Polymers: Industrial Analysis and Applications, 2005.
- [2] David J. Lohse: in Applied Polymer Science: 21st Century, 2000.
- [3] Gerhard Fink (auth.), Walter Kaminsky: Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I: Polyethylene and Polypropylene, 2013.
- [4] Daria Frączak: Chemical Recycling of Polyolefins (PE, PP): Modern Technologies and Products, 2021.
- [5] <https://www.tctmagazine.com/additive-manufacturing-3d-printing-news/recycling-plastic-high-performance-3D-printing-filament/> (20.5.2023.)
- [6] Michael Tolinski: Additives for polyolefins, Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO, 2009.
- [7] <https://www.mdi.org/blog/post/what-is-the-difference-between-polyethylene-and-polypropylene/> (23.5.2023)
- [8] Narendra Kumar, Sonika Sahu: in Polymers for 3D Printing, 2022.
- [9] <https://www.products.pcc.eu/en/blog/properties-and-uses-of-polyethylene-in-industry-and-in-households/> (26.5.2023.)
- [10] <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyolefin%20type.html> (4.6.2023.)
- [11] Hisham A. Maddah: Polypropylene as a Promising Plastic: A Review, 2016.
- [12] George R. Koerner, Robert M. Koerner, in Solid Waste Landfilling, 2018.
- [13] Osswald T. A., Menges G., Materials Science of Polymers for Engineers, 1995.
- [14] <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/PP.aspx> (7.6.2023.)
- [15] <https://adrecoplastics.co.uk/polypropylene-uses/> (11.6.2023.)
- [16] Manviri Rani, Uma Shanker: in Biodegradability of Conventional Plastics, 2023.
- [17] Michael Bolgar, Jack Hubball, Joseph Groeger, Susan Meronek: Handbook for the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives, 2015.
- [18] Berlin, Al. Al.; Rogovina, Svetlana Z.; Zaikov, Gennadij Efremovich: Additives in polymers : analysis and applications, 2016.
- [19] Carlos F. Jasso-Gastinel, José M. Kenny: Modification of Polymer Properties, 2017.
- [20] Zbornik: Polimerni materijali i dodatci polimerima; Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2005.

- [21] Mirela Leskovac: Dodatci za polimerne materijale i proizvode; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2022./2023.
- [22] <https://www.scribd.com/document/455542400/polimerni-materijali-sve-pdf#> (11.6.2023.)
- [23] K. S. Joshy, Laly A. Pothan & Sabu Thomas: Biomedical Applications of Polyolefins
- [24] Roger Rotheron: Fillers for Polymer Applications, 2017.
- [25] Soo-Jin Park, Min-Kang Seo, in Interface Science and Technology, 2011.
- [26] R.N. Rotheron: Particulate Fillers for Polymers, 2002.
- [27] Anshuman Shrivastava: in Introduction to Plastics Engineering, 2018.
- [28] Debashis Pahan: Lubricant and Lubricant Additives, 2020
- [29] Doreen Becker: in Color Trends and Selection for Product Design, 2016.
- [30] Michael Bolgar, Jack Hubball, Joseph Groeger, Susan Meronek: Handbook for the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives, 2015.
- [31] George Wypych: in Handbook of Material Weathering (Sixth Edition), 2018.
- [32] Selection of Polymeric Materials
- [33] Witold Brostow, Xinyao Lu, Osman Gencel and Allison T. Osmanson: Article Effects of UV Stabilizers on Polypropylene Outdoors, Materials 2020.
- [34] <https://amcorplastics.com/blog/additives-for-uv-stabilization/> (10.6.2023.)
- [35] James G. Speight: in Environmental Organic Chemistry for Engineers, 2017.
- [36] Guoxing Yu, Chao Ma, Juan Li: Flame retardant effect of cytosine pyrophosphate and pentaerythritol on polypropylene
- [37] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9823788/>, A Brief Evaluation of Antioxidants, Antistatics, and Plasticizers Additives from Natural Sources for Polymers Formulation (11.6.2023.)
- [38] Wypych, George: Handbook of Fillers, Fourth Edition-ChemTec Publishing, Toronto, 2016.
- [39] <https://gpmaterial.com.vn/filler-masterbatch-pp/> (13.6.2023.)
- [40] Piergiorgio Ercoli Malacari: Micronized talc: A cost effective functional filler for polyolefins
- [41] Academic Editors: Alexey Iordanskii and Marek M. Kowalczyk; Article; Impact of Hybrid Fillers on the Properties of High Density Polyethylene Based Composites, 2022.
- [42] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Silicon-Dioxide> (14.6.2023)
- [43] https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_dioxide (14.6.2023.)
- [44] https://en.wikipedia.org/wiki/Fumed_silica (14.6.2023.)

[45] Marino Xantos: Functional Fillers for Plastics, 2009.

[46] Preparation and characterization of polypropylene/silica composite particle with interpenetrating network via hot emulsion sol–gel approach; Department of Chemistry, Yanbian University, Yanji 133002, China, 2013.