



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju



Emi Govorčin Bajsić

PRERADA POLIMERA

Interna skripta

Tekst skripte *Prerada polimera* slijedi program i predavanja iz predmeta Prerada polimera na diplomskom studiju Kemija i inženjerstvo materijala Fakulteta kemijskog inženjerstava i tehnologije i namjenjen je studentima 1. godine studija.

Zagreb, 2017.

SADRŽAJ

1. Tehnološki proces proizvodnje polimernih proizvoda.....	1
1.1. Modificiranje preradbenih i primjenskih svojstva.....	3
1.1.1. Dodatci (aditivi).....	4
1.1.1.1. Punila.....	5
1.1.1.2. Omekšavala.....	7
1.1.1.3. Stabilizatori.....	7
1.1.1.4. Usporivači gorenja.....	8
1.1.1.5. Ostali aditivi.....	9
1.2. Svojstva polimernog materijala važna za proces prerade.....	9
1.2.1. Toplinska svojstva.....	10
1.2.1.1. Toplinska rastezljivost.....	10
1.2.1.2. Toplinska širljivost.....	10
1.2.1.3. Stlačivost polimera.....	10
1.2.1.4. Specifični toplinski kapacitet.....	11
1.2.1.5. Toplinska provodnost.....	11
1.2.1.6. Toplinska difuzivnost.....	12
1.2.1.7. Toplinska prodornost.....	12
2. Procesi prerade.....	14
3. Tehnološki procesi pripreme mješavina polimerizat/aditiv.....	16
3.1. Oplemeljivanje polimernih tvari.....	16
3.2. Postupci oplemenjivanja.....	17
3.2.1. Miješanje.....	17
3.2.2. Miješanje i gnjetenje.....	19
3.2.3. Mljevenje (usitnjavanje).....	21
3.3. Ekstruzija.....	21
3.3.1. Izrada cijevi ekstruzijom.....	25
3.3.2. Ekstruzija ravnog filma (folije, trake, ploče).....	26
3.3.2.1. Kalandriranje krutih i savitljivih folija i ploča od PVC.....	26
3.3.2.2. Izrada crijevnog (tubularnog) filma ekstruzijom.....	28

4. Prešanje	31
4.1. <i>Postupci prešanja</i>	31
4.1.1. <i>Izravno (obično) prešanje</i>	32
4.1.2. <i>Posredno (transfer) prešanje</i>	32
4.1.3. <i>Injekcijsko prešanje</i>	33
4.2. <i>Injekcijsko prešanje plastomera</i>	34
4.3. <i>Injekcijsko prešanje duromera</i>	41
4.4. <i>Pogonski podesivi parametri oblikovanja ekstruzijom i prešanjem</i>	42
5. Postupci toplog oblikovanja	43
5.1. <i>Toplo oblikovanje savijanjem</i>	45
5.2. <i>Toplo oblikovanje razvlačenjem.....</i>	46
5.3. <i>Duboko vučenje.....</i>	48
5.4. <i>Podtlačno oblikovanje</i>	49
6. Postupci puhanja šupljikavih proizvoda	53
6.1. <i>Ekstruzijsko puhanje.....</i>	53
6.2. <i>Injekcijsko puhanje</i>	55
7. Lijevanje	55
7.1. <i>Obični lijev</i>	56
7.2. <i>Rotacijski lijev (rotacijsko kalupljenje)</i>	56
8. Postupci praoblikovanja nanošenjem polimera na podlogu	58
8.1. <i>Nanošenje nožem</i>	59
8.2. <i>Direktno nanošenje valjkom</i>	59
8.3. <i>Nanošenje ekstrudiranjem (kaširanje)</i>	60
8.4. <i>Nanošenje praškastih plastomera na metalnu podlogu</i>	61
8.5. <i>Uranjanje</i>	62
9. Ojačana plastika	63
9.1. <i>Postupci prerade i izrade laminata</i>	64
9.1.1. <i>Ručno laminiranje</i>	64
9.1.2. <i>Nanašanje pomoću spreja (spray-up)</i>	66
9.2. <i>Postupci prešanja za izradu staklom ojačanih plastomera i duromera</i>	67
9.2.1. <i>Prešanje vlaknastih preprega BMC (eng. Bulk Molding Compound)</i>	67
9.3. <i>Prešanje pločastih preprega</i>	68
9.3.1. <i>SMC postupak (eng. sheet molding compound) (osmoljeni mat)</i>	68

9.4. Pultrudiranje	68
9.5. Kontinuirano laminiranje	69
9.6. Centrifugalno kalupljenje- rotacijski lijev	70
10. Šupljikavi proizvodi	71
10.1. Postupci proizvodnje pjenastih proizvoda	72
10.1.1. Prešanje integralnih pjenastih otpresaka	72
10.1.2. Postupci dobivanja mekih PUR pjena u obliku bloka	74
10.1.2.1. Planiblok postupak	74
10.1.2.2. Maxfoam postupak	75
10.2. Proizvodnja ekspaniranog polistirena	76
10.2.1. Predekspanzija	76
10.2.2. Kondicioniranje i stabilizacija	78
10.2.3. Ekspanzija	79
10.3. Karakterizacija ekspaniranog PS	80
10.3.1. Tlačna čvrstoća	80
10.3.2. Vlačna čvrstoća	81
10.3.3. Savojna čvrstoća	81
10.3.4. Absorpcija vode	82
10.3.5. Difuzija vodene pare	83
Kratice i nazivi polimera	84
Literatura	85

1. Tehnološki proces proizvodnje polimernih proizvoda

Tijekom faza tehnološkog procesa proizvodnje polimernih proizvoda polimeri se oblikuju u gotov proizvod koji ide u primjenu. Tehnološki proces proizvodnje polimernih proizvoda (slika 1) polazi od *monomera*, iz kojeg se u prvoj fazi postupkom polimerizacije u reaktoru dobije *polimerizat* (prah ili kuglice). Monomer se dobije od sirovine kao što je nafta, prirodni plin ili ugljen. Svojstva polimerizata ovise o njegovoj strukturi na koju se može utjecati kontroliranom polimerizacijom. Polimerizat predstavlja sintetsku polimernu tvar i osnovni je sastojak polimernog materijala. Nakon procesa polimerizacije i dobivanja polimerizata, slijedi druga faza u kojoj se polimerizat dalje oplemenjuje (modificira) miješanjem s odgovarajućim dodatcima za modifikaciju svojstava (punila, omekšavala, stabilizatori, usporivači gorenja, bojila, i dr.) pri čemu nastaju polimerni materijali (višefazni sustavi). Višefazni sustav sadrži osnovni materijal (matrica) koji predstavlja kontinuiranu fazu, a svi dodani dodatci (aditivi) za modifikaciju svojstava predstavljaju diskontinuiranu fazu. Nakon faze oplemenjivanja slijedi proces praoblikovanja (preradbe) kod kojeg se dobije gotov proizvod. Tijekom procesa prerade dolazi do stvaranja otpada, koji predstavlja ekološki problem i kao takav mora se zbrinuti. Polimerni otpad nakon prerade može se ponovno vratiti u proces proizvodnje ili se odvozi u posebne jedinice u kojima se vrši recikliranje.

Nakon procesa prerade dobije se gotov proizvod koji ide dalje u svakidašnju uporabu (plastični proizvodi, gume, pjene, premazi itd.). Svaki proizvod ima odgovarajući životni vijek nakon kojeg dolazi do narušavanja uporabnih svojstava „starenja“ materijala tj. izmjene strukture i korisnih uporabnih svojstava. Materijal gubi zadovoljavajuća svojstva i kao takav predstavlja otpad, kojeg se također mora zbrinuti kao i otpad nakon prerade. Polimerni materijal predstavlja otpad kada njegova svojstva padnu ispod 50%. Pod uporabom polimernog (plastičnog) otpada podrazumijeva se:

- 1) *energijska uporaba* kod koje se otpadni materijal spaljuje pri čemu nastaje velika količina toplinske energije. Nastala toplinska energija može se koristiti za dobivanje električne energije.
- 2) *materijalna uporaba* (recikliranje) kod koje se polimerni otpad usitnjava i može se ponovno vratiti u proces prerade polimernog materijala kao sekundarna sirovina.
- 3) *kemijska uporaba* predstavlja postupak kemijskog razlaganja usitnjenog polimernog otpada na osnovne sastojke (monomer).

FAZE TEHNOLOŠKOG PROCESA PROIZVODNJE POLIMERNIH PROIZVODA



Slika 1. Faze tehnološkog procesa proizvodnje polimernih proizvoda

Polimeri koji se koriste kod procesa prerade mogu se obzirom na ponašanje pri povišenim temperaturama podijeliti na:

- *plastomere* (termoplasti) koji zagrijavanjem omekšavaju te postaju plastični i prelaze iz krutine u taljevinu, hlađenjem ponovo prelaze u krutinu, a da im se pritom ne mijenjaju svojstva. Mogu imati linearnu i/ili razgranatu strukturu te su taljivi i topljivi. Odlikuju se otpornošću na djelovanje velikog broja kemikalija, a glavni predstavnici su :polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinilklorid (PVC) itd
- *duromere* (termoreaktivne plastične mase ili umjetne smole) koji imaju gusto umreženu strukturu zagrijavanjem ne prelaze u taljevinu zbog njihove umrežene strukture, a daljnjim povećanjem temperature toplinski se razgrađuju, netopljivi su i ne bubre.

U duromere spadaju amino i fenolne smole, epoksidi i poliesteri.

- *elastomere* (gume) koji imaju slabo umreženu strukturu na sobnoj temperaturi su elastični i mogu podnijeti značajne deformacije, netaljivi su i netopljivi, ali bubre.

1.1. Modificiranje preradbenih i primjenskih svojstava

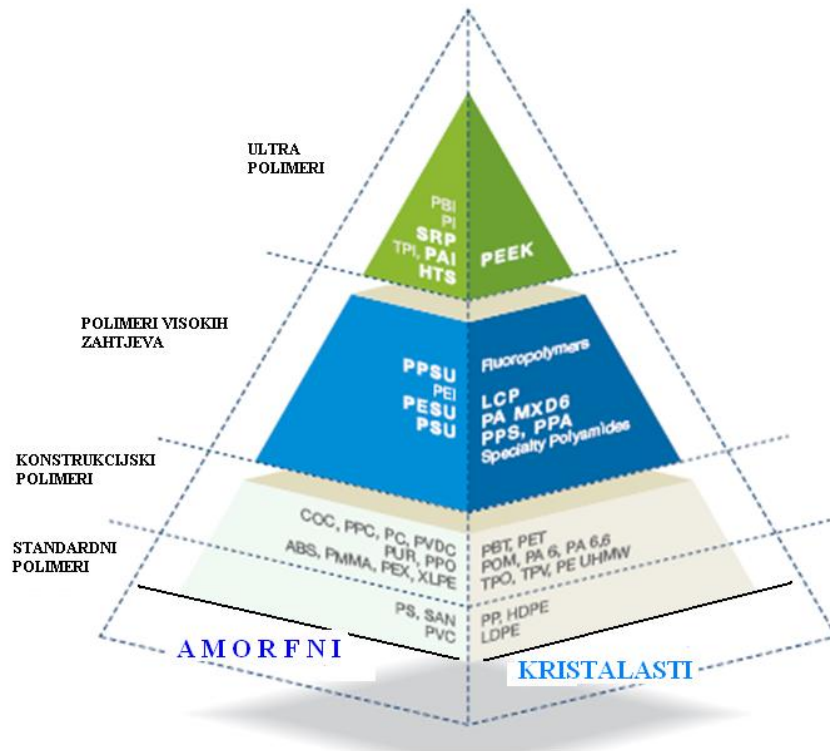
Tijekom procesa prerade dolazi do promjene strukture materijala koja ima za posljedicu dobivanje različitih svojstava uslijed promjene položaja čestica, odnosno promjena strukture naglim hlađenjem i „zamrzavanjem“ lanaca polimera.

Nadmolekulska struktura (stupnj uređenosti) polimera također ima utjecaj na preradu i svojstva gotovog proizvoda. Amorfni polimeri imaju nesređenu strukturu, dakle nema geometrijske pravilnosti u rasporedu molekulskih lanaca. Dok kod kristalnih polimera postoji određeni stupanj središnosti molekulskih lanaca u prostoru. Može se reći da je nadmolekulska struktura sastavljena od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekulskoj strukturi. Nastaje kao rezultat prostornog uređenja molekula zbog međumolekulskih privlačnih sila.

Kvaliteta gotovog proizvoda gledajući sa stajališta prerade može se modificirati različitim dodatcima i umiješavanjem polimera i dodataka. Kod procesa oblikovanja razlikujemo tri osnovne skupine značajki:

1. *značajke polimernog materijala (preradbeni svojstva)* koje se mogu mijenjati dodatkom aditiva
2. *pogonski podesive značajke (uvjeti prerade)* koje možemo podesiti na stroju u pogonu, a to su temperatura, tlak, brzina rotacije, brzina hlađenja itd.
3. *značajke stroja* gdje spadaju konstrukcijski parametri na koje ne možemo utjecati tj. mogu biti određene od strane konstruktora

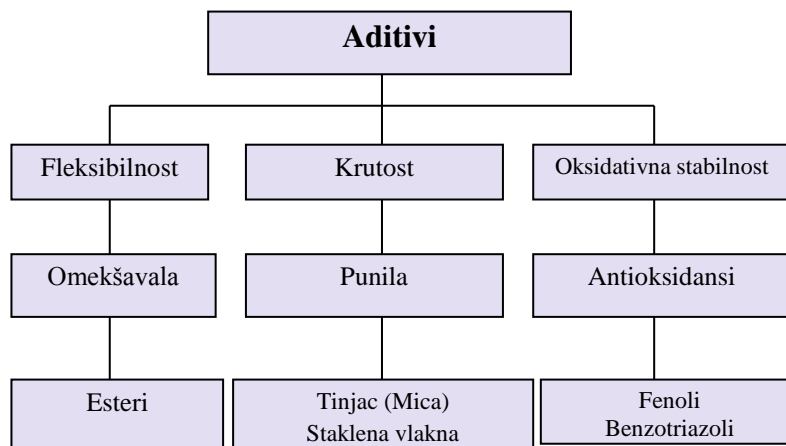
Plastomeri su prema potrošnji najproširenija skupina polimernih materijala. Prema stupnju uređenosti mogu biti amorfni, kristalni i kristalasti. Najviše se proizvode kristalasti polimeri. Neki od važnijih plastomera i elastoplastomera prikazani su na slici 2 (naziv polimera u prilogu 1) .



Slika 2. Podjela polimera obzirom na primjenu, potrošnju i svojstva

1.1.1. Dodatci (aditivi)

Modifikacija preradbenih svojstava i svojstava gotovog proizvoda može se postići i dodatkom različitih aditiva (dodataka) kako je prikazano na slici 3.



Slika 3. Podjela aditiva

1.1.1.1. Punila

Punila su dodtaci tj. tvari koje se koriste u svrhu modifikacije svojstava polimera, te se njihovom primjenom može značajno doprinijeti kvaliteti samog proizvoda. Punila modificiraju mehanička, toplinska i reološka svojstva. Namjena je smanjenje udjela polimera u gotovom proizvodu, a samim time i smanjenje cijene gotovog proizvoda. Poboljšavaju čvrstoću, tvrdoću, žilavost, električnu i toplinsku vodljivost, smanjuju propusnost plinova, smanjuju gorivost i vodootpornost, a također mogu imati ulogu ojačavala matrice ili kompatibilizatora.

Punila se mogu podijeliti na anorganskoga i organskoga, a ona se prema podrijetlu mogu podijeliti na vlaknasta i nevlaknasta. Vlaknasta punila poboljšavaju mehanička svojstva dok nevlaknasta punila poboljšavaju preradbena svojstva. Neka od anorganskih nevlaknastih punila su anorganske soli i oksidi (CaCO_3 , MgCO_3 , CaO i ZnO) dok u vlaknasta punila spadaju staklena vlakna. Organska vlaknasta punila su najčešće polimerna vlakna (prirodna ili sintetska, PVA, poliamid, ugljikova vlakna), a nevlaknasta drveno brašno, čađa (20-56 nm) i polimerni otpad (mljeveni otpad duromera i guma).

Punila koja se najčešće upotrebljavaju su: kalcij karbonat (CaCO_3) (kalcit), kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (hidrirani aluminijum silikat), aluminij hidroksid ($\text{Al}_2(\text{OH})_3$), magnezij hidroksid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), kalcij sulfat (CaSO_4), tinjac, talk (vrsta montmorilonitne gline iz skupine silikata), silika, i zeoliti u čijim se porama nalaze molekule vode.

Punila se mogu dodavati u velikom udjelu (do 65 mas %) što uzrokuje značajnu promjenu u svojstvu materijala, a time i pridonosi i kvaliteti proizvoda. Iz tog se razloga danas punila koriste kao dodatak materijalima. Takva se punila još nazivaju i "aktivna" punila jer uspostavljaju interakcije ili se kemijski povezuju s osnovnom komponentom matricom u koju su dodana. Primjenjuju se u obliku vlakana i perli (kao staklene perle) te kao vrlo sitni prah različitih veličina i oblika čestica koje mogu biti sferične, štapičaste i nepravilnih oblika. Iako unapređuju svojstva, zna se dogoditi da utječu na slabljenje nekih mehaničkih svojstava. Punila sa sferičnim i regularnim oblikom čestica puno su učinkovitija i bolje dispergirana u matrici polimera od punila nepravilnog oblika čestica.

Od anorganskih punila vlaknastog podrijetla koriste se staklena vlakna koja izrazito djeluju na povećanje mehaničkih svojstava (čvrstoće i modula), a dobivaju se izvlačenjem staklene taljevine kroz mlaznicu, promjer im je 10-15 μm .

Staklena vlakna se prema strukturi mogu podijeliti na:

a) sjeckana staklena vlakna (slika 4),



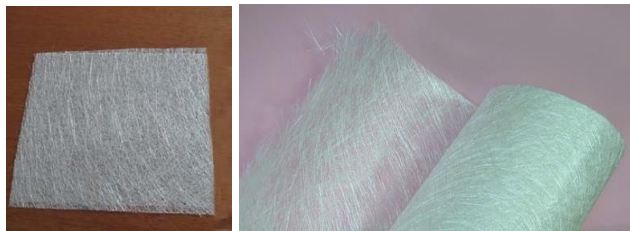
Slika 4. Sjeckana staklena vlakna

b) roving (filamenti ili struk) je naziv za tanku pređu koja se sastoji od 10-100 staklenih vlakana, pređa nastaje zakretanjem jednog ili više vlakana (slika 5).



Slika 5. Roving (filamenti ili struk)

c) stakleni mat dobiva se ispreplitanjem staklenih vlakana u obliku mreže debljine oko 50 mm (slika 6).



Slika 6. Stakleni mat

Azbestna vlakna nekad su se upotrebljavala kao punila, ali zbog njihovog štetnog djelovanja na ljudsko zdravlje tijekom proizvodnje i uporabe više se ne koriste. Svakog dana trideset Amerikanaca umire od azbestoze i mezotelioma, bolesti pluća koje uzrokuje udisanje azbestne prašine. Azbest je vrlo otrovan mineral »magičnih tehnoloških svojstava« čija je upotreba u industriji dosegla vrhunac 70-ih godina prošlog stoljeća. Azbestna vlakna koriste se u

proizvodnji izolacijskih materijala, u građevinarstvu, automobilske, tekstilnoj industriji, itd. Zbog svoje igličaste strukture (slika 7) azbest se lako zabada u plućne membrane i tamo izaziva kronične upalne reakcije, fibroze tkiva i konačno rak. Do razvoja tih bolesti najčešće dolazi tridesetak i više godina nakon kontakta s azbestom.



Slika 7. Struktura azbesta

1.1.1.2. Omekšavala

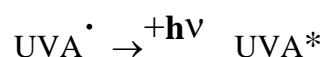
Omekšavala (plastifikatori) su kapljevine velike viskoznosti dodaju se u polimere da spriječe međusobne dipol-dipol interakcije između makromolekula polimera i na taj način snižavaju temperaturu staklastog prijelaza (T_g), temperaturu taljenja (T_m) i temperaturu prerade (T_p). Dodaju se vinilnim polimerima kod kojih postoje jake dipol-dipol interakcije (npr. PVC), pri čemu mogu biti inter interakcije (između polimera) i intra interakcije (unutar polimera). Djelovanje im se temelji na slabljenju jakosti međumolekulskih sila polimernih molekula.

Omekšavalo djeluje na principu da se razdjeli između makromolekule i na taj način smanjuju dipol-dipol djelovanje, povećava se volumen praznina (slobodni volumen) i gibljivost makromolekula, a time i elastičnost materijala odnosno potrebna je niža temperatura za oblikovanje. Kao omekšavala koriste se esteri viševalentnih alkohola s ftalnom i adipinskom kiselinom, te drugim kiselinama. Omekšavalo se u polimernu matricu dodaje u tekućem obliku, a omekšavalo mora imati visoka temperatura vrelišta kako ne bi došlo do njegovog hlapljenja. Do stvaranja polimerne disperzije dolazi kada su omekšavalo i polimer kompatibilni (omekšavalo pokazuje afinitet prema polimeru) pri čemu dolazi do bubrenja polimera u omekšavalu. Obično smanjuju čvrstoću, postojanost oblika, postojanost prema toplini i otapalima.

1.1.1.3. Stabilizatori

Stabilizatori imaju ulogu zaustavljanja ili usporavanja procesa razgradnje tj. stabilizaciju polimernog materijala, odnosno sprječavanje procesa starenja. Stabilizatori koji sprječavaju

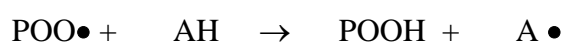
fotooksidacijsku razgradnju (UV razgradnju) nazivaju se *svjetlosni stabilizatori*. Proces fotooksidacijske razgradnje započinje pobuđivanjem polimernih molekula izravnom apsorpcijom fotona svjetla ili preko tvari koje vrlo lako apsorbiraju svjetlo. Pobuđene molekule A* mogu višak energije izgubiti ponovnim emitiranjem svjetla ili topline ili njezinim prijenosom kemijskim reakcijama na druge molekule i konačno disocijacijom uz pucanje kemijskih veza:



Za zaustavljanje UV razgradnje koriste se UV stabilizatori i to su ultraljubičasti apsorberi (derivati benzofenona), gasitelji (kompleksi kroma i nikla) i anorganska punila.

UV razgradnjom nastaju pukotine, smanjuju se mehanička svojstva, polimeri mogu postati vrlo krhki, a mijenja im se i obojenje. Svjetlosni stabilizatori uglavnom apsorbiraju veliki dio UV zračenja, a zatim postupno otpuštaju primljenu energiju.

Stabilizatori spram djelovanja kisika nazivaju se antioksidansi (derivati fenola). *Antioksidansi* usporavaju ili zaustavljaju oksidaciju razgrađenog polimernog materijala, te im se zato dodaju u procesima pripreme i prerade. Njihovo se djelovanje temelji na brznoj reakciji s nastalnim polimernim alkilnim ili peroksidnim radikalima uz nastajanje novih, ali neaktivnih radikala i na taj način zaustavljaju reakcije propagacije. Temeljna je reakcija prijelaz reaktivnog H-atoma iz molekule antioksidansa (AH):



1.1.1.4.

Usporivači gorenja

Polimerni materijali (plastika) su organske tvari koje su pri povišenoj temperaturi (npr. iznad 400°C) podložne brzom razgradnji pri čemu nastaju niskomolekulski tekući ili plinoviti spojevi koji su vrlo često zapaljivi. U cilju poboljšanja otpornosti polimernih materijala na gorenje dodaju im se usporivači gorenja te dodatkom usporivača gorenja mogu postati negorivi ili samogasivi. Usporivači gorenja su organski spojevi na osnovi fosfora i halogena i od anorganskih usporivača, primjer su Sb₂O₃, Al₂(OH)₃, Mg(OH)₂, Al₂O₃, MgO itd.

1.1.1.5. Ostali aditivi

Umreživala se dodaju u duromere i elastomere pri čemu dolazi do kemijske reakcije i stvaranja umrežene strukture. Umrežavanjem nastaju ireverzibilne kemijske veze između polimernih lanaca. Kao umreživala koriste se niskomolekulski spojevi, ali mogu biti i sami polimeri. Kod elastomera kao umreživala dodaju se sumpor i peroksidi.

Pigmenti dodaju se polimernim materijalima u cilju dobivanja obojenih polimernih materijala budući da su polimeri uglavnom bijeli ili bezbojni. Mogu biti organskog ili anorganskog porijekla i koriste se kao čisti pigmenti (100 % pigmenta) ili pigmentni koncentri (masterbatch). Bojanje polimernog materijala provodi se dodatkom pigmenta u rastaljenu smjesu te se na taj način dobije obojeni granulati.

Podmazivači kalupa su dodatci koji smanjuju lijepljenje polimera na metalne površine kalupa te olakšavaju odjeljivanje i vađenje gotovog proizvoda.

Kompatibilizatori se dodaju u polimerni materijal kako bi pospješili mješljivost (kompatibilnost) dvaju ili više polimera. Kompatibilizatori smanjuju energiju aktivacije između polimera u nemješljivom polimernom sustavu i time omogućuju bolje povezivanje, a samim time i bolja mehanička svojstva.

1.2. Svojstva polimernog materijala važna za proces prerade

Za razumijevanje procesa prerade polimernih proizvoda nije dovoljno poznavati značajke stroja. Potpuno razumijevanje procesa prerade uključuje znanja vezana za svojstva polimernog materijala koji se prerađuje. Karakteristike polimera određuju odgovarajući dizajn stroja i procese pri preradi. Svojstva koja je važno poznavati vezano za polimerni materijal koji se prerađuje su toplinska svojstva tj. promjenu toplinskih svojstava koja su ovisna o strukturi polimera.

1.2.1. Toplinska svojstva

1.2.1.1. Toplinska rastezljivost - α

Toplinska rastezljivost definirana je koeficijentom linearnog širenja materijala (α) i odnosi se na promjenu duljine ispitka u funkciji temperature kod konstantnog tlaka kako je prikazano izrazom (1):

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\Delta l}{\Delta T} \right)_p \quad (1.1)$$

gdje je l_0 duljina ispitka pri temperature T_0 .

1.2.1.2. Toplinska širljivost - γ

Odnosi se na promjenu specifičnog obujma (v) s temperaturom (T) kod konstantnog tlaka (p).

$$\gamma = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (1.2)$$

$$\gamma = \frac{1}{v_0} \left(\frac{v - v_0}{T - T_0} \right)_p \quad (1.3)$$

1.2.1.3. Stlačivost polimera- χ

Stlačivost polimera predstavlja promjenu gustoće (ρ) polimera s tlakom (p) uz konstantnu temperaturu (T).

$$\chi = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (1.4)$$

$$\chi = -\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (1.5)$$

$$v = \frac{1}{\rho} \quad (1.6)$$

1.2.1.4. *Specifični toplinski kapacitet- Cp*

Specifični toplinski kapacitet predstavlja količinu topline koju treba dovesti jedinici mase tvari da bi temperatura porasla za 1K.

$$C_p = \frac{dQ}{m dT} \quad (1.7)$$

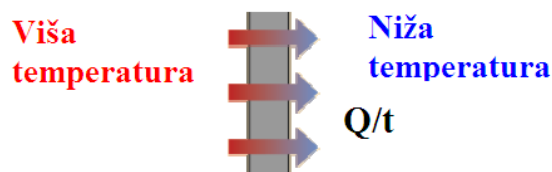
gdje je Q – količina topline, m je masa i T je temperatura.

Za amorfne plastomerne mješavine polimera 1 i 2 vrijedi izraz:

$$C_p = \left(\frac{m_1}{m_m} \right) C_{p1} + \left(\frac{m_2}{m_m} \right) C_{p2} \quad (1.8)$$

1.2.1.5. *Toplinska provodnost; λ*

Toplinska provodnost (λ) definira se kao količina topline koju je moguće provesti kroz presjek tijela pri zadanoj temperaturi u određenom vremenu (slika 8).



Slika 8. Prikaz toplinske provodnosti

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.9)$$

gdje je q – toplinski tok, k - toplinska provodnost, $\partial T / \partial x$ – temperaturni gradijent kroz vodljivi medij.

Toplinska provodnost za amorfne polimere iznosi 0,125-0,21 W/mK, λ se povisuje porastom temperature do T_g dok iznad T_g λ pada. Kod kristalastih polimera toplinska provodnost ovisi o temperaturi i strukturnom rasporedu i uređenosti kristala u polimeru, porastom temperature λ kod ovih polimera pada.

1.2.1.6. Toplinska difuzivnost; a

Toplinska difuzivnost (a) predstavlja brzinu promjene temperature tijela ili tijekom širenja topline i opisana je izrazom:

$$a = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (1.10)$$

gdje je λ toplinska provodnost, ρ gustoća tvari i C_p specifični toplinski kapacitet.

1.2.1.7. Toplinska prodornost; b

Toplinska prodornost (b) je mjera brzine prodiranja topline u tijelo ili sposobnost akumuliranja topline u vremenu t i može se prikazati izrazom:

$$b = \sqrt{\lambda C_p \rho} \quad (1.11)$$

Pojam toplinske prodornosti uveli su Carslaw i Jaeger te je time omogućen proračun temperature koja se uspostavi na dodirnoj plohi ako dođu u dodir dva beskonačno raspostranjena tijela različitih temperature i različitih toplinskih svojstava. Toplinska prodornost važno je svojstvo i od velike je praktične vrijednosti za brojne proračune.

U tablici 1 prikazane su vrijednosti toplinskih svojstava za neke od plastomera.

Tablica 1. Toplinska svojstva plastomera

Vrsta plastomera	Skraćenica	Faktor stlačivanja	Gustoća	Tlak	Temperatura taline		Temperatura kalupne šupljine		Temperatura postojanosti oblika T /K	
			ρ kg/m ³	ubrizgavanja bara	K	°C	K	°C	DIN 53 460	ASTM D 648
Akronitril-butadien-stiren	ABS	1,1–1,2	1040–1060	560–1760	483–548	210–275	313–363	40–90	368–383	355–379
Celulozni acetat	CA	2,0–2,6	1300	800	453–503	180–230	313–323	40–50	323–336	363
Celulozni acetobutirat	CAB	2,0–2,4	1170–1220	800	453–503	180–230	313–329	40–50	333–348	335–344
Celulozni acetopropionat	CAP	2,0–2,4	1190–1230	800	453–503	180–230	313–323	40–50	373	346–371
Ionomer		2,0	940–960	350–1400	423–533	150–260	268–293	–5–20		
Poliacetal	POM	1,6–1,8	1410–1420	800–1200	473–483	200–210	>363	>90	473–483	383–397
Poliamid 66	PAGG	2,1–2,2	1140	700–1200	533–593	260–320	393	120	473	378–473
Polietylen niske gustoće	LDPE	1,8–3,6	914–926	600–1200	533–573	260–300	323–343	50–70	313	308–318
Polietylen srednje gustoće	MDPE	1,8–2,2	926–940	560–2000					338	
Polietylen visoke gustoće	HDPE	2,0	940–960	400–800	433–533	160–260	303–343	30–70	333	323–348
Poli(propilen)	PP	2,0–2,4	900–907	>1000	523–543	250–270	313–379	40–100	363–373	328–368
Poli(fenilen oksid) – modif.	PPO	1,3–2,2	1060	985–1400	543–573	270–300	363–383	90–110		
Polikarbonat	PC	1,7–5,5	1200	800–1200	543–583	270–310	358–393	85–120	411–418	416–423
Poli(metil metakrilat)	PMMA	1,6–2,0	1170–1200	500–1200	483–513	210–240	323–343	50–70	343–373	
Polistiren	PS	1,6–2,4	1050	600–1800	453–553	180–280	283–313	10–40	351–372	339–358
Polisulfon	PSU	1,8–2,2	1240	1060–1400	623–673	350–400	423	150		
Poli(vinil klorid) – kruti	PVC – k	2,0–2,3	1380–1550	1000–1800	443–483	170–210	>303	>30	348–385	333–355
Poli(vinil klorid) – savitljivi	PVC – s	2,0–2,3	1160–1350	400–1200	438–473	165–200	>288	>15	313	
Stiren – akrilnitril	SAN	1,6–2,4	1080	700–2300	453–543	180–270	338–348	65–75	373	363
Polibuten 1	PB	2,5	905–920	700–2100	513–553	240–280	313–353	40–80	343	333–383
Poliamid 6	PA-6		1130	700–1200	503–553	230–280	353–363	80–90		394
Poliamid 11	PA-11		1040	700–1200	483–523	210–250	313–353	40–80		399
Poliamid 12	PA-12		1020	700–1200	483–523	210–250	313–353	40–80		344–377
Poli(fenilen sulfid)	PPS		1340		613–643	340–370	398–473	125–200		510
Poliarilsulfon	PAS		1360		658–698	385–425	448–533	175–260		
Polieter sulfon	PES		1370		613–653	340–380	363–423	90–150	493–498	477
Poli(etilen tereftalat)	PETP		1370	800–1200	533–563	260–290	413	140	461	
Poli(4-metilpenten-1)	PMP		830		553–583	280–310	353	80	336	
Stiren-butadien (kopolimer)	SB		1040		473–523	200–250	303–333	30–60	338–368	353

Skracenicna	Staklište, T_g		Kristalište, T_K		Toplinska rastezljivost α	Specifični toplinski kapacitet, c_p	Toplinska provodnost λ	Temperaturna provodnost a	Toplinska prodornost b	Skupljanje
	K	°C	K	°C	$10^{-5} \text{ m}/(\text{mK})$	$10^3 \text{ Ws}/(\text{kg K})$	$\text{W}/(\text{mK})$	$10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$	$\text{Ws}^{1/2}/(\text{m}^2\text{K})$	%
ABS					5–10	1,3	0,18	8,2–8,2		0,4–0,7
CA	316	43			10–14	1,6	0,22			0,5
CAB					10–12	1,6	0,21			0,5
CAP					10–13	1,7	0,21			0,5
						2,2	0,25			0,5–1
POM			426	153	10–14	1,46	0,25–0,30	8,0–4,2	897–951	1,9–2,3
PA 66			511	238	7–10	1,7	0,23	8,9–8,5		0,5–2,5
LDPE	153	-120	392	119	13	2,1–2,7	0,38–0,51	9,2–7,6	640–645	1,5–5
MDPE	153	-120			17	2,0–2,3	0,35–0,42			
HDPE	153	-120			23	2,1–2,5	0,32–0,40	9,4–4,4	854–968	1,5–3
PP	253	-20	400	127	18	2,0	0,17–0,22	6,7–5,9	620–682	1–2
PPO	213	-60			6	1,4	0,23			0,5–0,7
PC					6–7	1,17	0,21	10,7–11,1		0,7–0,8
PMMA	378	105			7	1,47	0,18	7,8–6,9	548–619	0,1–0,8
PS	373	100			6–8	1,3	0,18	8,7–8,3	455–519	0,6
PSU						1,3	0,28			0,7
PVC – k	360	87			7–8	0,85–0,90	0,14–0,17	7,2	448–474	0,6
PVC – s	360	87			15–21	0,90–1,8	0,15			0,5
SAN					7	1,3	0,18	8,5		0,5–0,7
PB					12	1,8	0,20			1,4–3
PA 6					7–12	1,0	0,29			0,5–2,2
PA 11					11–12	0,9	0,23			0,4–0,6
PA 12					8–10	0,9	0,23			0,4–0,6
PPS					5,4		0,25			1,0–2,0
PAS							0,16			
PES					5,5	1,10	0,18			0,5–0,7
PETP	342	69	491	218	7–8	1,05	0,24			1,2–2
PMP						2,18	0,17			1,5–1,3
SB						1,21	0,16–0,17			

2. Procesi prerade

Procese prerade možemo podijeliti prema:

1. Grupi polimera na preradu plastomera, duromera i elastomera
2. Oblikovanju na praoblikovanje odnosno *preradbu* u koju spadaju procesi prerade kojima se dobiva gotovi proizvod te na preoblikovanje odnosno *obradbu* to su procesi prerade kod kojih se najprije dobije međuprodukt (pripremak) koji se dalje oblikuje u gotov proizvod.
3. Dimenzijama gotovog proizvoda razlikuju se *jednodimenzionalni procesi prerade* u koje spada nanošenje polimera na podlogu i *dvodimenzionalni procesi prerade* kod kojih se najviše koristi proces ekstruzije (praoblikovanje, preoblikovanje) kojim se dobiva gotov proizvod ili međuprodukt (pripremak).

U dvodimenzionalne procese spada izrada cijevi, štapova i profila. Treća skupina su *trodimenzionalni procesi prerade* u koje spada prešanje u kalupu. Trodimenzionalni procesi mogu se prema postupcima praoblikovanja podijeliti na: izravno (obično) prešanje, posredno (transfer) prešanje i injekcijsko prešanje. Toplo oblikovanje je također trodimenzionalni proces *preoblikovanje* međuprodukta (priprema), dobije se poluproizvod kao npr. ploče, folije ili filmovi koji se dalje praoblikovanjem pretvaraju u proizvode.

U trodimenzionalne procese prerade spada i lijevanje koji se može podijeliti na običan lijev i rotacijsko kalupljenje (rotacijski lijev).

Injekcijsko puhanje spada u trodimenzionalni proces *preoblikovanja* kao i ekstruzijsko puhanje kod kojih se vrši puhanje šupljih tijela, to je ciklički postupak praoblikovanja priprema djelovanjem stlačivog zraka. Na ovaj način mogu se proizvoditi zatvorena tijela (lopte, igračke) ili otvorena tijela na jednom kraju (boce, spremnici).

4. Trajanju pravljenja-prema trajanju pravljenja polimernog proizvoda postupci praoblikovanja mogu biti kontinuirani i ciklički odnosno diskontinuirani. U skupinu *kontinuiranih* postupaka praoblikovanja spadaju postupci: *kalandiranje* koji predstavlja postupak pravljenja beskonačnih traka, *kontinuirano prevlačenje* je postupak kojim se polimer nanosi na podlogu i ekstrudiranje je postupak kontinuiranog praoblikovanja propuštanjem polimernog materijala kroz mlaznicu (dizu).

U *cikličke* postupke prerade spadaju: lijevanje postupak praoblikovanja ulijevanjem niskoviskoznih materijala u kalup, rotacijsko kalupljenje (rotacijski lijev), izravno (obično) prešanje, posredno (transfer) prešanje i injekcijsko prešanje.

5. Uključenim procesima- prema popratnoj kemijskoj reakciji procesi prerade mogu se podijeliti na : fizikalne-nereakcijske procese , u ove procese ubraja se pravljenje materijala iz otopine i disperzija odstranjivanjem otapala ili dispergatora pri čemu dolazi do nastajanja filma (lakovi, boje, ljepila). U drugu skupinu spadaju kemijski-reakcijski procesi- pri kemijskom pravljenju materijala razlikujemo postupke dobivanja makromolekula, polireakcija (lančana polimerizacija, poliadicija i polikondenzacija) i kemijsko umreživanje (postizanje umrežene strukture).

3. Tehnološki procesi pripreme mješavina polimerizat/aditiv

3.1. Oplemenjivanje polimernih tvari

Polimerizati su rijetko kada izravno upotrebljivi za izradu gotovih proizvoda. Stoga se oni podvrgavaju postupcima oplemenjivanja, tj. modificiranja i miješanja s različitim dodacima.

Prema agregatnom stanju i osnovnom (polimer) i dodanom sastojku (aditiv) moguća je slijedeća podjela postupka miješanja pri oplemenjivanju:

a) čvrsto – čvrsto

b) čvrsto – viskozno

a prema vrsti polimera na: plastomere, duromere i elastomere.

Za miješanje polimernih materijala u stanju čvrsto/čvrsto koriste se mikseri, dok se kod miješanja stanja čvrsto/viskozno koriste miješalice. Miješalice su strojevi namijenjeni miješanju mješavina (proizvodi postupka miješanja) smjesa ili disperzija (smjesa je tvar nastala smješavanjem jednostavnih sastojaka, dok je disperzija tvar u kojoj su čestice raspršene u čvrstom materijalu, kapljevini ili plinu). Za homogenizaciju izmiješanog materijala koriste se dvovaljci propuštanjem smjese kroz dvovaljke. Dvovaljci se okreću u suprotnom smjeru, homogenizacija se vrši na sobnoj temperaturi ili blago povišenoj temperaturi. Primjenjuje se kod elastomera i duromera. Za umješavanje plastomera i termoplastičnih elastomera koristi se mješanje u talini, jer se oni zagrijavanjem tale.

Za miješanje se koriste različite vrste mješača. Za miješanje se koriste i ekstruderi koji po svojoj izvedbi mogu biti diskontinuirani (kod kojih se miješa šarža po šarža) i kontinuirani (koliko se dodaje materijala u ekstruder toliko ga izlazi kroz dizu). Nakon procesa ekstrudiranja materijal se na granulatoru reže u granule.

Plastomeri i termoplasti (npr. PVC disperzije koje se pripremaju s omekšavalima) miješaju se u talini pri čemu nastaju disperzije iz krutog polimerizata i tekućeg omekšavala u mješalicama odgovarajuće konstrukcije s mješačima (polimer se ne otapa nego dispergira) zatim ide na dvovaljak.

Duromeri se miješaju pri povišenoj temperaturi, uvijek postoji slabo umreženje. Miješanje duromera vrši se na hladno (pri sobnoj temperaturi) ili na blago povišenoj temperaturi (40°C) kako bi se spriječilo umreživanje pri višim temperaturama. Miješa se kruti polimerizat i aditiv kod sobne temperature u mješalicama u kojima se nalaze mješači koji rotiraju oko horizontalne osi ili u ekstruderu posebne konstrukcije-kratki i široki cilindar unutar kojeg je puž s rijetkim navojima, otvor dize je velik veći nego za plastomere.

Kako bi se iz polimerizata dobio gotov proizvod elastomeri se moraju podvrci reakciji umreživanja pa im se dodaju umreživala, reakcija se vrši na sobnoj temperaturi uz miješanje. Razlikujemo slijedeće faze miješanja, prvo se u mikserima izmješaju polimerizat i aditiv, nakon čega se provodi homogenizacija materijala na dvovaljku pri čemu jedan valjak dvovaljka ima temperaturu od 40oC i na tom se valjku materijal lovi kao obloga, materijal se zatim skida pomoću noža i ubacuje se u ekstruder. Kroz ekstruder se materijal transportira pomoću puževa do dize (šira od dize za duromere) pri čemu nastaje sirovac (sirova homogena smjesa) koja ide dalje na prešanje.

3.2. Postupci oplemenjivanja

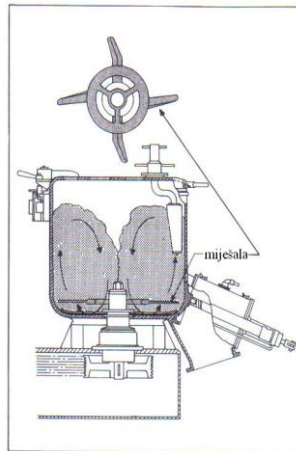
3.2.1 Miješanje

Miješanje je fizikalni proces tijekom kojeg se dvije ili više komponenata miješaju do postizanja određene homogenosti mješavine za postupke daljnje prerade. Zagrijavanje mješalica postiže se dodavanjem topline kroz omotač mješalice. Miješanje se vrši u različitim tipovima mješalica kao što su a) vrtložne mješalice, b) bubnjaste mješalice, c) stožaste mješalice i d) pužno-tračne mješalice.

a) Vrtložne mješalice

Vrtložna mješalica (slika 9) koristi se za suho miješanje kaučukovih smjesa ili duromernih smjesa za prešanje. Brzina miješanja iznosi 12-60 m/s, zagrijavanje mješavine postiže se pretvaranjem mehaničke radnje trenja u toplinu. Mješala su smještena u sredini mješalice i brzo se okreću (frekvencija vrtnje mješala iznosi 4000 min⁻¹) tako da dolazi do miješanja mješavine u obliku prstena. Mješavina se vrti zbog djelovanja kinetičke

energije miješala i biva pritiskivana uz stjenke miješalice te se na taj način postiže umješavanje.



Slika 9. Vrtložna mješalica

b) Bubnjaste miješalice

Bubnjasta miješalica (slika 10) sastoji se od spremnika koji rotira oko horizontalno postavljene osovine. Miješanje se vrši slobodnim padom materijala koji se miješa.



Slika 10. Bubnjasta miješalica

c) Stožaste miješalice

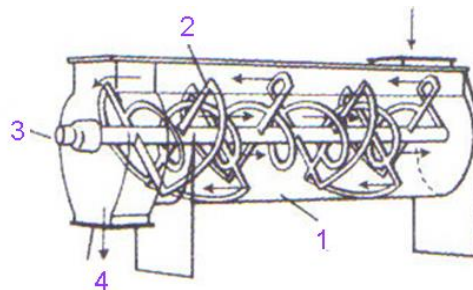
Kod stožaste miješalice (slika 11) miješanje komponenata vrši se okretanjem rotirajućeg spremnika oko vertikalne osi na kojoj je smješten pužni vijak ili mješač. Materijal se prenosi prema gore i dolje duž površine stjenke mješalice. Koristi se za umješavanje praškastih materijala u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji te industriji boja i pigmenata.



Slika 11 . Stožasta miješalica

d) Pužno-tračne miješalice

Pužno-tračna miješalica (slika 12) sastoji se od: kućišta (1), pužnog vijka (2), pogonske osovine (3) i izlaza materijala (4). Miješalo se sastoji od traka savijenih u obliku pužnog vijka, pogonska osovina postavljena je vodoravno ili okomito. Upotrebljava se za miješanje praškastih materijala.

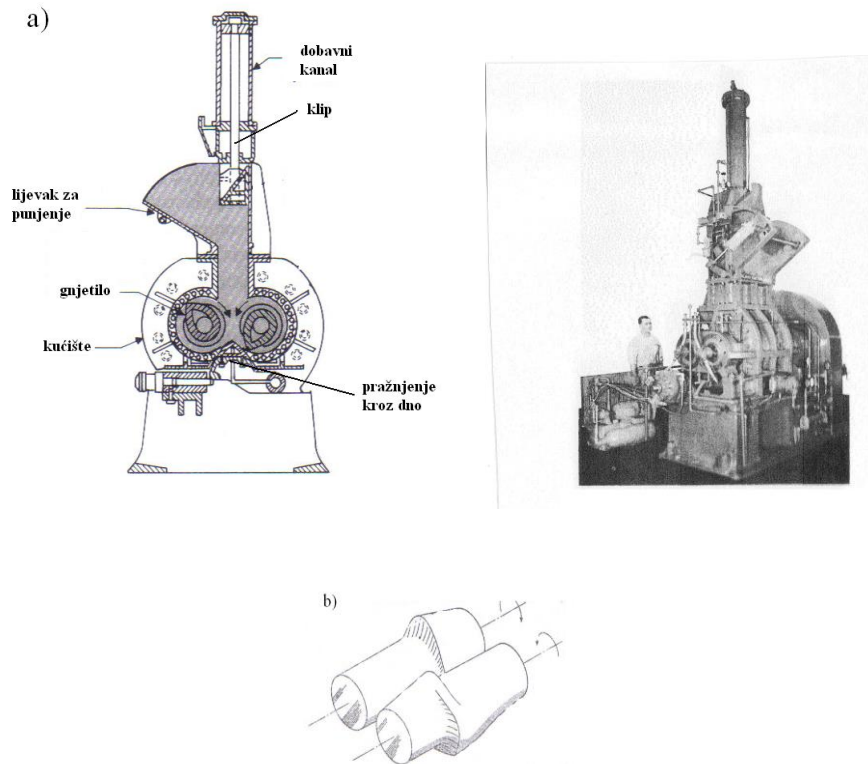


Slika 12 . Pužno-tračna miješalica

3.2.2. Miješanje i gnjetenje

Gnjetilice se koriste za pripremu srednje i visoko viskoznih mješavina. Kad postupci miješanja nisu dovoljni da se postigne homogena mješavina, koristi se i gnjetenje. Klipna - Banbury gnjetilica (slika 13 a) dobila je naziv po svom pronalazaču Banbury-ju. Gnjetilica ima dva gnjetila u obliku slova Z (slika 13b) koji rotiraju u suprotnom smjeru i osim postupka miješanja potrebnih dodataka obavljaju istodobno i gnjetenje (odatle im i naziv gnjetilice).

Ovaj tip miješanja spada u diskontinuirano šaržno miješanje te se koristi za priprevu plastomera i kaučukovih smjesa. Smjesa se kroz lijevak za punjenje dovodi u kućište gnjetilice gdje se pomoću gnjetila koji rotiraju u suprotnom smjeru umješava oko 2 min. nakon čega se izmiješana smjesa prazni kroz dno gnjetilice.



Slika 13 . Klipna gnjetilica-Banbury a) i gnjetilo (b)

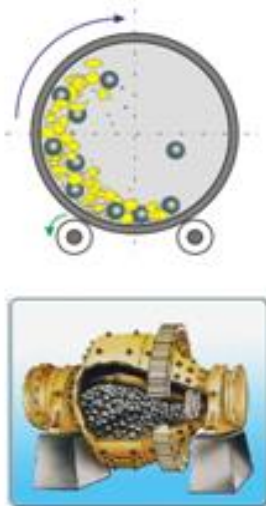
Za homogenizaciju u pripremi kaučukovih smjesa, vinilnih disperzija i duromernih smola koristi se dvovaljak (slika 14).



Slika 14 . Shematski prikaz dvovaljka a) i b) fotografije rada na dvovaljku

3.2.3. Mljevenje (usitnjavanje)

Kuglični mlinovi (slika 15) upotrebljavaju se za usitnjavanje materijala do veličine čestica od 0,010 do 0,025 mm, a mogu se upotrebljavati za suho i mokro smiješavanje. Kuglični mlinovi dijele se na: bubnjaste, cijevne i stožaste.



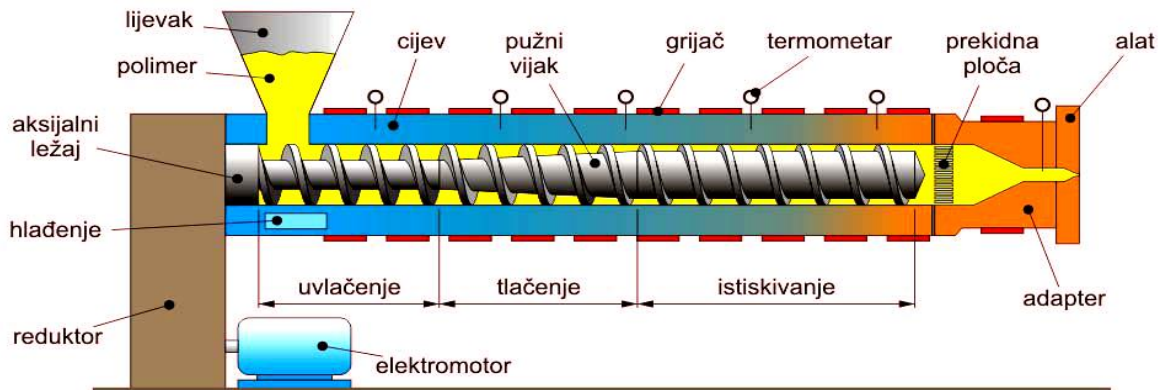
Slika 15. Kuglični mlin

3.3. Ekstruzija

Ekstruzija je kontinuirani proces praoblikovanja kod kojeg dolazi do protiskivanja taljevine kroz mlaznicu (dizu). Istisnuti polimer očvršćuje u ekstrudat, ovisno o vrsti polimera-kod plastomera istisnuti ekstrudat očvršćuje geliranjem i/ili hlađenjem. Kod duromera ekstrudat očvršćuje kemijskim reakcijama polimerizacije i umreživanja, dok ekstrudat od kaučukove smjese treba umrežiti. Ekstrudiranjem se prerađuju plastomeri i termoplasti, a dobivaju se razni proizvodi kao što su cijevi, štapovi, filmovi, folije i ploče, puni i šuplji profili, vlakna itd. Ekstrudiranje se također koristi i za izolaciju kablova.

Umješavanje u ekstruderu je kontinuirani proces, kod kojeg se materijal zagrijava, tali, te se pomoću pužnog vijka umiješava i transportira do dize kroz koju se istiskuje ekstrudat (slika 16).

Pužni vijak najvažniji je dio ekstrudera, a smješten je unutar cilindra, opskrbljen grijačima i kanalima za hlađenje, što omogućava uspostavu željene temperature prerade. Na jednom kraju ekstrudera smještena je hranilica, koja služi za doziranje materijala, a na drugom kraju se nalazi mlaznica kroz koju se istiskuje rastaljena masa, te se potom materijal hladi.

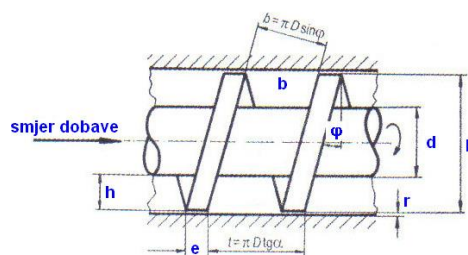


Slika 16. Shematski prikaz ekstrudera

Zadaća pužnog vijka je sljedeća:

- transport granula ili praha kroz cilindar s odgovarajućim zonama zagrijavanja
- umiješavanje i homogenizaciju rastaljene smjese
- usmjeravanje taljevine prema mlaznici i istiskivanje kroz mlaznicu uz odgovarajući pritisak.

Na slici 17 prikazan je dio pužnog vijka s pripadajućim oznakama.



Slika 17. Geometrija pužnog vijka (**D** – promjer pužnog vijka, **d** – promjer jezgre pužnog vijka, **h** – visina navoja, **e** – širina zavojnice, **b** – širina navoja, **φ**- kut uspona, **r** –razmak između cilindara za taljenje i pužnog vijka)

Pri ekstrudiranju polimera treba uzeti u obzir vrstu polimera, veličinu granula, omjer kompresije, ponašanje pri taljenju, mogućnost razgradnje itd.

Osim jednopužnog ekstrudera upotrebljava se dvopužni ekstruder kod kojeg dva paralelna pužna vijka rotiraju u cilindru u istom ili suprotnom smjeru. Mehanizam transporta je kompliciraniji nego kod jednopužnog ekstrudera.

Dvopužni ekstruderi se koriste i za preradu praha koji se teže transportira. Miješanje i kapacitet homogenizacije je puno bolji nego kod jednopužnih ekstrudera. Nakon izlaska iz dize, ekstrudat pokazuje trenutni porast gustoće kao posljedice elastičnog istežanja, izazvane elongacijskim tokom u dizi. Uslijed elastičnog ponašanja taljevine može doći i do nastajanja napuknuća jer pri velikoj brzini rotacije pužnog vijka elastična deformacija taljevine može postati toliko velika da nastaju neobično oblikovani izradci ili hrapave površine.

Kod ekstrudera razlikujemo tri zone: 1. zona punjenja - uvlačna zona, 2. zona stlačivanja i 3. istisna zona. Zadatak puža u pojedinoj zoni je slijedeći u uvlačnoj zoni pužni vijak uvlači polimer i dalje ga transportira do zone stlačivanja u kojoj vijak stlačuje uvučeni polimer i pretvara ga u taljevinu. U istisnoj zoni pužni vijak istiskuje dobro homogeniziranu i izmiješanu taljevinu.

Značajke ekstrudera na koje ne možemo utjecati su omjer kompresije, h_1/h_3 (omjer navoja na početku (h_1) i kraju pužnog vijka (h_3)).

$$\frac{h_1}{h_3} = \frac{\text{vi sin } a \text{ navoja u zoni 1}}{\text{vi sin } a \text{ navoja u zoni 3}} \quad (3.12)$$

$$\frac{L}{D} = \frac{\text{duljina cilindra}}{\text{promjer puža s navojima}} \quad (3.13)$$

Procesne značajke

$$TQ = k \cdot N^n \quad (3.14)$$

gdje je TQ - zakretni moment (Nm), N - frekvencija vrtnje pužnog vijka (min^{-1})

Prividna smična viskoznost tijekom preradbe opisana je izrazom:

$$\eta_{pp} = k \cdot N^{n-1} \quad 23$$

Konstante k i n neovisne su o temperaturi, a ovisne su o raspodjeli molekulskih masa, te strukturi polimernog lanca.

Prividna smična viskoznost može se izraziti kao TQ/Q , TQ/N , p_3-p_4/Q i p_5-p_4/Q

gdje je Q - kapacitet prerade, p_3 – tlak pri vrhu pužnog vijka (bar) i p_4 – tlak u mlaznici (bar) te:

- TQ/Q – omjer zakretnog momenta i kapaciteta
- TQ/N – omjer zakretnog momenta i frekvencije vrtnje pužnog vijka
- $(p_3 - p_4)/Q$ – omjer razlike tlaka pri vrhu pužnog vijka i tlaka u mlaznici te kapaciteta prerade
- Rezultati reoloških mjerenja su dani u obliku: Q , TQ , TQ/Q , p_3 , p_4 , $(p_3 - p_4)/Q$

Pogonski podesive značajke

Pogonski podesive značajke su one na koje možemo utjecati i to su:

1. Temperatura grijanja i hlađenja
2. Rotacija pužnog vijka – v koja osim o visini i viskoznosti taljevine ovisi i o rotaciji pužnog vijka dakle ako je veća brzina rotacije pužnog vijka veća je razlika tlakova Δp , odnosno povećanjem rotacije pužnog vijka viskoznost pada.

Brzina rada ekstrudera

$$Q = \alpha \cdot N - \frac{\beta \cdot \Delta p}{\eta} \quad (3.16)$$

gdje je Q = kapacitet ekstrudera (kg/h)

η - viskoznost taljevine

α, β - karakteristike vezane za geometriju ekstrudera

Δp - razlika tlaka u cilindru ekstrudera

N -frekvencija rotacije pužnog vijka

v -brzina rotacije puža u ekstruderu

Viskoznost taljevine ovisi o temperaturi (T), razlici tlaka (Δp) i volumenu (v). Kapacitet je veći ako je veća brzina rotacije pužnog vijka i razlika tlaka u cilindru, a viskoznost je u tom slučaju manja. U slučaju kada je polimerni materijal već homogena taljevina temperatura prerade (T_p) mora biti veća od temperature taljenja (T_m)

U tijeku procesa prerade dolazi do promjene strukture materijala (prestrukturiranja). Tijekom procesa prerade polimerni materijal iz krutine prelazi u taljevinu koja se rotacijom pužnog vijka usmjerava prema dizi u ovoj fazi procesa dolazi do orijentacije makromolekula. Kad orijentirane makromolekule dođu u dizu („prazni prostor“) na njih više ne djeluje sila rotacije pužnog vijka te zbog se zbog tzv. efekta pamćenja (memory effect) makromolekule nastoje vratiti u svoje početno stanje (stanje makromolekularnog klupka) odnosno iz stanja taljevine prelaze ponovno u kruto stanje.

Omjer bubrenja

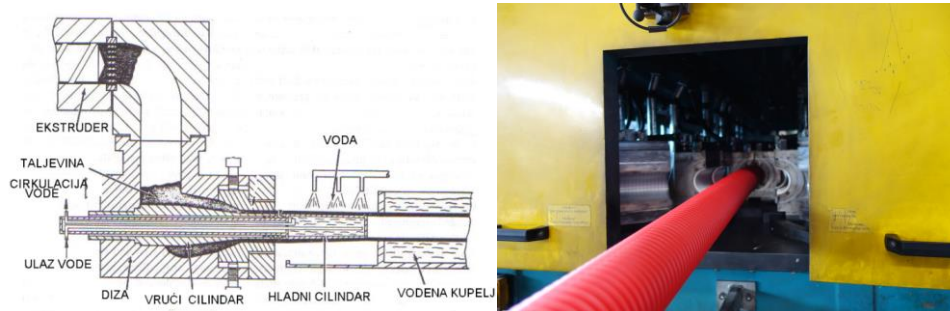
$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{\text{promjer dize}}{\text{promjer izradka}} \quad (3.17)$$

pri čemu je ϕ_1 – promjer dize; ϕ_2 – konačni promjer profila i $\phi_2 > \phi_1$.

3.3.1. Izrada cijevi ekstruzijom

Proces ekstruzije koristi se za izradu proizvoda u obliku cijevi (šuplji prstenasti profili) bilo krutih cijevi (npr. vodovodne cijevi, cijevi za otpadne vode itd.) ili savitljivih (fleksibilnih) cijevi (vrtna crijeva, cijevi za navodnjavanje itd.). Polimer koji se najčešće koriste za proizvodnju krutih cijevi je PE (LDPE,HDPE,LLDPE) i PP te fleksibilnih cijevi PVC. Postupak izrade cijevi ekstruzijom prikazan je na slici 18. Taljevina se istiskuje iz dize ekstrudera koja ima oblik profila (cijev) u kalibrator u kojem se cijev kalibrira na željeni promjer. Nakon toga se cijev treba ohladiti pri čemu hlađenje mora biti sporo da se

postigne dovoljno vremena za relaksaciju kako ne bi došlo do mehaničkih oštećenja i napuklina. Cijev se hladi najprije raspršenim mlazom vode, a nakon toga hlađenje se dovršava u vodenoj kupelji. Nakon hlađenja formirana cijev se izvlači posebnim uređajem koje se zove izvlačilo (gusjeničari) koje radi paralelno s ekstruderom i na taj način se regulira brzina izvlačenja. Krute cijevi se dalje režu na odgovarajuće dimenzije pomoću kružne pile dok se gipke cijevi namotavaju pomoću namotavalica na kaleme za namotavanje.

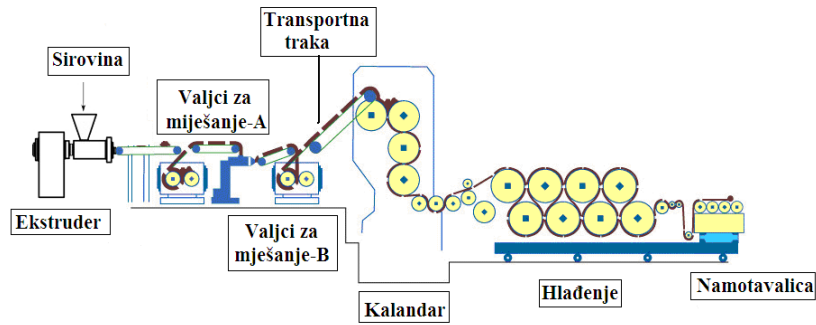


Slika 18. Izrada cijevi ekstruzijom

3.3.2. Ekstruzija ravnog filma (folije, trake, ploče)

3.3.2.1. Kalandriranje krutih i savitljivih folija i ploča od PVC

Kalandriranje je postupak proizvodnje beskonačnih traka propuštanjem omekšanog polimernog materijala između parova valjaka kalandra. Postupak izrade folija, traka i ploča prikazan je na slici 19. Kod ovog postupka taljevina iz ekstrudera ide najprije na valjke za miješanje nakon čega se transportnom trakom transportira na sustav valjaka (kalandra) koji rotiraju u obrnutom smjeru i na taj način formiraju film po širini kalandra na kojem se taljevina oblikuje u ravnu plohu. Debljina filma određena je razmakom između valjaka i to prva dva valjka. Dobiveni film zatim se hladi i namata na namotavalice (filmovi i trake), dok se ploče režu na odgovarajuće dimenzije i slažu jedna na drugu.

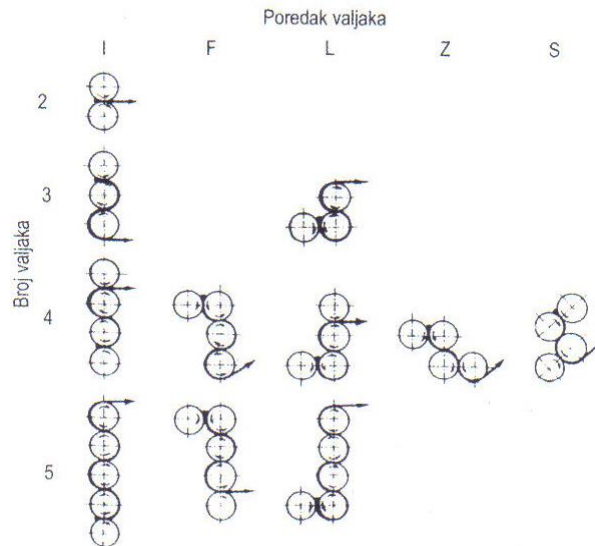


Slika 19 .Prikaz linije za kalandriranje

Pogonski podesive značajke kod postupka kalandriranja su:

- brzina rotacije pužnog vijka (v)
- kapacitet kalandra (izračunava se na osnovi maksimalnog kapaciteta)
- brzina rotacije kalandara ; podešavanje brzine odvlačenja filma (v_1)
- podešavanje orijentacije makromolekula u gotovom filmu kao funkcija v_1

Prema broju valjaka kalandri mogu biti od dvovaljčanih (dvovaljci) do peterovaljčanih. Prema položaju valjaka razlikuju se I,F,L,Z i S izvedba kalandara, kako je prikazano na slici 20.



Slika 20. Poredak i broj valjaka u kalandru

3.3.2.2. Izrada crijevnog (tubularnog) filma ekstruzijom

Crijevni filmovi različitih dimenzija dobivaju se postupkom ekstruzije najčešće iz PE. Postupak ekstrudiranja crijevnog filma prikazan je na slici 21. Granule PE dodaju se preko lijevka za doziranje u ekstruder gdje se prevode u taljevinu te se pužnim vijkom transportiraju kroz cilindar do mlaznice iz koje se taljevina istiskuje u rashladni prsten odgovarajućeg promjera iz kojeg izlazi u obliku crijeva. U ovako formirano elastično crijevo s donje strane ekstrudera upuhuje se zrak pod odgovarajućim pritiskom i dolazi do nastajanja tubusa koji se hvata na vodilice koje odgovarajućom silom preko sistema valjaka vuku tubus koji se hladi s unutarnje strane (upuhavanjem zraka) i vanjske strane (zrak u okolini) i prelazi iz viskoelastičnog stanja u staklasto stanje. Napuhnuti tubus se spaja u ravni film i namata (kao vreća bez dna) preko sistema valjaka na namotavalicu te se naknadno reže i vari jedna strana kako bi se dobila vreća.

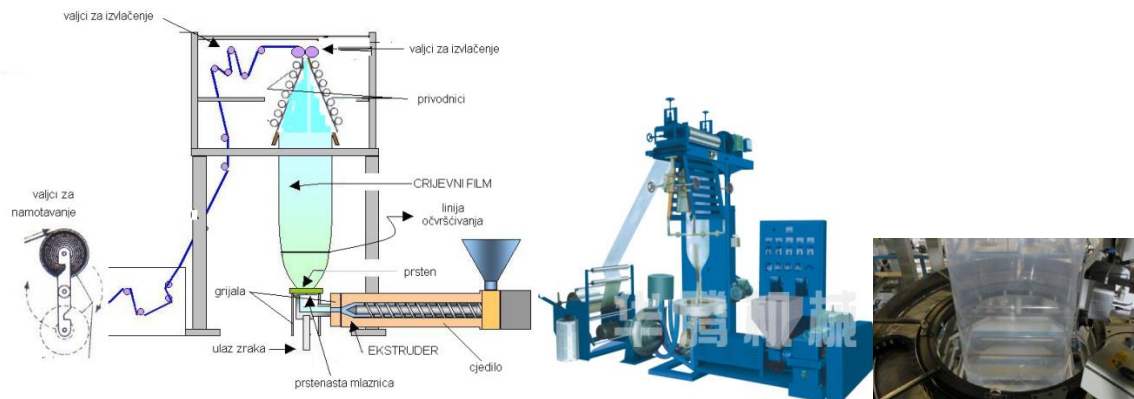
Kod postupka izrade crijevnog filma procesno podesive značajke su:

- brzina dotoka taline (v_2)
- tlak zraka (p) koji služi za napuhavanje tubusa
- temperatura, T
- brzina kojom se film odvlači (v_1) utječe na silu koja djeluje na izvlačenje filma

Podešavanjem procesnih parametara podešavamo:

- promjer crijevnog filma
- debljinu tubusa
- pomicanje linije zamrzavanja (niže ili više na tubusu)
- brzinu izrade crijevnog filma

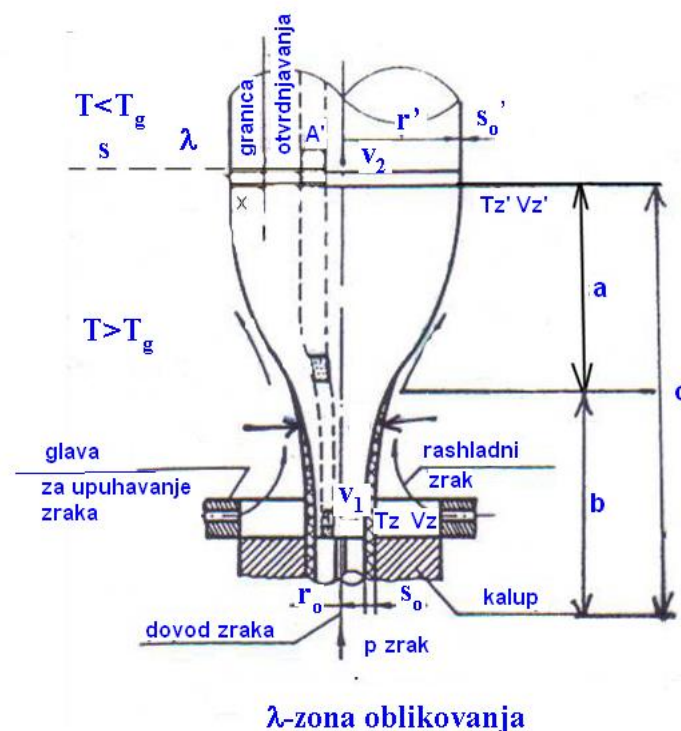
Područje na crijevnom filmu gdje je materijal iz viskoelastičnog stanja prešao u staklasto stanje naziva se granica otvrdnjavanja nakon čega nema gibljivosti makromolekula.. S procesno podesivim značajkama možemo utjecati na pomak granice otvrdnjavanja više prema gore ili niže prema dolje. Na taj način utječemo na stupanj usmjerenosti makromolekula u crijevnom filmu. Pomak granice otvrdnjavanja je sporiji ako je brzina odvlačenja filma manja, ako je hlađenje na prstenu manje te dotok taljevine veći. O dotoku taljevine i pritisku zraka za napuhavanje i hlađenje filma ovisi promjer tubusa. Ako su makromolekule više orijentirane (pomicanje granice otvrdnjavanja prema većoj visini na tubusu) čvrstoća crijevnog filma je veća. Na tubus također djeluje i sila na valjcima koja može usmjeriti makromolekule, ali samo dok se temperatura ne snizi ispod T_g .



Slika 21. Prikaz postupka ekstrudiranja crijevnog filma

Na slici 22 prikazane su karakteristične značajke vezane za proces i izmjenu u strukturi materijala u postupku ekstruzije crijevnog filma. Područje na crijevnom filmu gdje je materijal iz viskoelastičnog stanja prešao u staklasto stanje naziva se granica otvrdnjavanja nakon čega nema gibljivosti makromolekula.

S procesno podesivim značajkama možemo utjecati na pomak granice otvrdnjavanja više prema gore ili niže prema dolje. Na taj način utječemo na stupanj usmjerenosti makromolekula u crijevnom filmu. Pomak granice otvrdnjavanja je sporiji ako je brzina odvlačenja filma manja, ako je hlađenje na prstenu manje te dotok taljevine veći. O dotoku taljevine i pritisku zraka za napuhavanje i hlađenje filma ovisi promjer tubusa. Ako su makromolekule više orijentirane (pomicanje granice otvrdnjavanja prema većoj visini na tubusu) čvrstoća crijevnog filma je veća. Na tubus također djeluje i sila na valjcima koja može usmjeriti makromolekule, ali samo dok se temperatura ne snizi ispod T_g .



Slika 22. Karakteristične značajke crijevnog filma

gdje je:

1. $T_z < T'_z$ – temperatura rashladnog zraka
2. $V_z < V'_z$ – brzina rashladnog zraka
3. $S' \ll S_0$ – debljina crijevnog filma
4. $A \gg A_0$ – površina elemenata filma
5. T_k - temperatura kristalizacije-kristališta
6. područje poprečne orijentacije

7. područje uzdužne orijentacije
8. područje ukupne orijentacije

Pod 1 i 2 su navedene značajke vezane za proces dok su značajke vezane za izmjenu u strukturi materijala u procesu od 6-8. Uzdužna orijentacija makromolekula važna je za čvrstoću tubusa uglavnom na njegovom donjem dijelu dok poprečna orijentacija makromolekula ide do linije granice otvrdnjavanja. Ovisno o promjeru crijevnog filma prevladavati će jedna ili druga orijentacija, kod manjeg promjera prevladava uzdužna orijentacija, a kod većeg promjera poprečna orijentacija.

Omjer debljine crijevnog filma jednak je:

$$\frac{S'_0}{S_0} = \frac{\text{debljina gotovog filma}}{\text{debljina vrata filma}} \quad (3.18)$$

Brzina odvoda crijevnog filma:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\text{brzina odvoda filma}}{\text{brzina dovoda filmu}} \quad (3.19)$$

Omjer napuhavanja crijevnog filma:

$$\frac{r'}{r_0} = \frac{\text{promjer gotovog crijeva}}{\text{promjer mlaznice}} \quad (3.20)$$

4. Prešanje

4.1. Postupci prešanja

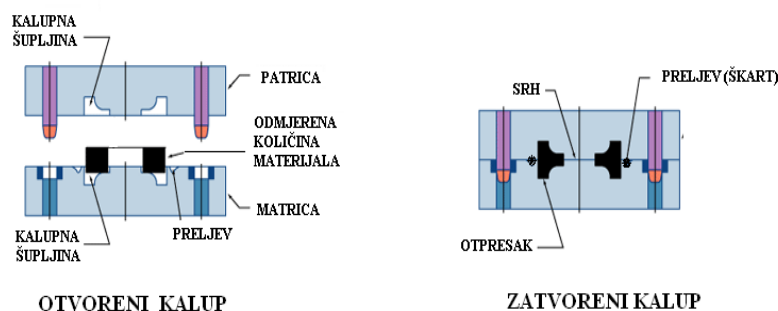
Prešanje spada u trodimenzionalni, diskontinuirani (u ciklusima) proces praoblikovanja kojim se mogu prešati plastomeri, elastomeri i duromeri. Konačni proizvod nakon prešanja ima oblik kalupa. Kalup se sastoji od donjeg dijela (kalupne šupljine u koju se stavlja polimer i aditivi) – matrice i gornjeg dijela (patrice). Prešanje se obzirom na način prešanja može podijeliti na: izravno (obično) prešanje (prešanje plastomera, elastomera i duromera),

posredno (transfer) prešanje (prešanje elastomera i duromera) i injekcijsko prešanje (brizganje) (prešanje plastomera, elastomera,duromera i kaučukovih smjesa).

4.1.1. Izravno (obično) prešanje

Izravno (obično) prešanje je ciklički postupak praoblikovanja. Postupak prešanja sastoji se u tome da se polimerni materijal u obliku praha (duromeri), priprema (duromeri i elastomeri) ili granulata (plastomeri) stavlja u kalupnu šupljinu u donjem dijelu kalupa (matrica), slijedi zatvaranje gornjeg dijela kalupa (patrica) te se namjesti temperatura i tlak potrebni za prešanje ovisno o vrsti polimernog materijala (slika 23). Temperatura prerade T_p kod plastomera je veća od temperature taljenja T_m . Kod prešanja duromera i elastomera masi za prešanje dodaju

se sredstva za umreživanje (S ili peroksidi). Temperatura na kojoj se vrši prešanje treba odgovarati temperaturi umreživanja potrebnu za kemijsku reakciju umreživanja (očvršćivanja). Materijal u kalupu se rastali i formira prema matrici i patrici te očvrstne polireakcijom i umreživanjem (duromeri), umreživanjem (elastomeri) ili hlađenjem (plastomeri). Kad je formiran gotov proizvod kalup se otvara i izvadi se gotovi proizvod.

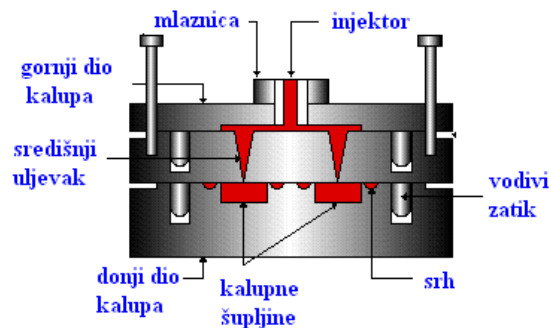


Slika 23. Shematski prikaz otvorenog i zatvorenog kalupa kod izravnog (običnog) prešanja

4.1.2. Posredno (transfer) prešanje

Posredno (transfer) prešanje ciklički je postupak praoblikovanja. Kalup se kod posrednog prešanja sastoji iz tri dijela: donji dio -matrica, gornji dio-patrica i središnjeg dijela u koji se stavlja masa za prešanje. Kod postupka posrednog prešanja (slika 24) polimerni materijala

stavlja se u temperiranu komoru za ubrizgavanje smještenu u gornjem dijelu kalupa, dolazi do njegovog omekšavanja tj. polimerni materijal prelazi u taljevinu odgovarajuće smične viskoznosti, taljevina se pomoću klipa (injektora) ubrizgava kroz uljevni sustav (uljevak+uljevni kanal+ušća) koji se nalazi u središnjem dijelu kalupa u kalupnu šupljinu (donji dio kalupa). Nakon prešanja slijedi hlađenje, otvaraju se sva tri dijela kalupa i iz matrice se izvadi gotovi proizvod. Uvijek ostaje srh i dio koji se zove škart, koji se mogu reciklirati i ponovno vratiti u proces prerade. Posrednim prešanjem postižu se bolja svojstva i dimenzijska stabilnost gotovog proizvoda u odnosu na izravno prešanje.



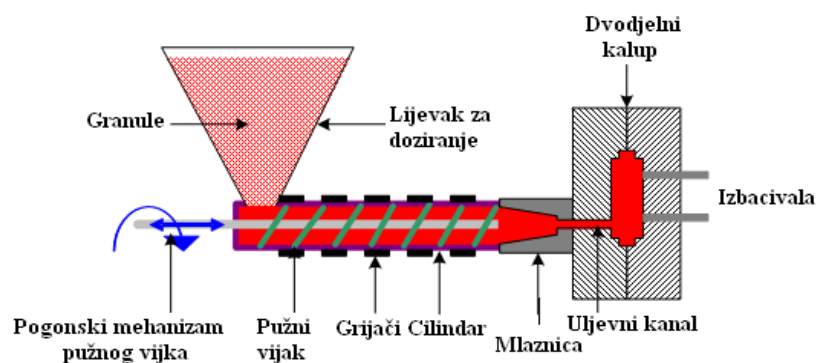
Slika 24. Shematski prikaz kalupa za posredno (transfer) prešanje

4.1.3. Injekcijsko prešanje

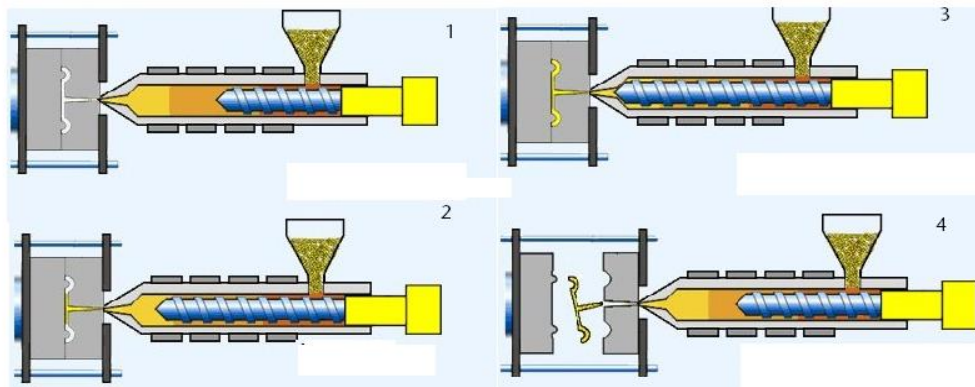
Injekcijsko prešanje je ciklički (diskontinuirani) postupak prerade polimera prešanjem. Ovim postupkom prerađuju se plastomeri, elastomeri i duromeri, polimerni materijal ubrizgava se iz jedinice za pripremu i ubrizgavanje u temperiranu kalupnu šupljinu. Gotovi proizvod nastaje polireakcijom i/ili umreživanjem, geliranjem i/ili hlađenjem, nakon čega se vadi iz kalupne šupljine. Pri preradi polimernog materijala dolazi do promjene stanja materijala čvrsto-kapljevito-čvrsto.

4.2. Injekcijsko prešanje plastomera

Uređaj za injekcijsko prešanje (injektor) plastomera s pužnim vijkom za ubrizgavanje (slika 25) sastoji se od lijevka kroz koji se dodaje polimerni materijal za prešanje u obliku granula, cilindra za taljenje, koji je opskrbljen grijačima i unutar kojeg se nalazi pužni vijak koji rotira tali materijal, homogenizira ga i transportira do dize n koju se nastavlja dvodjelni kalup. Postupak injekcijskog prešanja prikazan je na slici 26, materijal se preko lijevka dodaje u cilindar dolazi do zatvaranja kalupa (slika 26-1). Rotacijom pužnog vijka dolazi do taljenja i homogenizacije taljevine koja se transportira pomicanjem pužnog vijka prema naprijed odgovarajućim pritiskom (prema dizi, slika 26-2). Slijedi faza ubrizgavanja taljevine pod visokim pritiskom u kalupnu šupljinu kalupa koji se sastoji od nepomičnog i pomičnog dijela (slika 26-3) Kalup se hladi vodom odgovarajući vremenski period pri čemu dolazi do očvršćavanja gotovog proizvoda. Nakon čega dolazi do odmicanja pužnog vijka od dize i otvaranja kalupa odmicanjem pomičnog dijela kalupa od nepomičnog dijela i izbacivanja gotovog proizvoda iz kalupa pomoću izbacivala (slika 24-4).

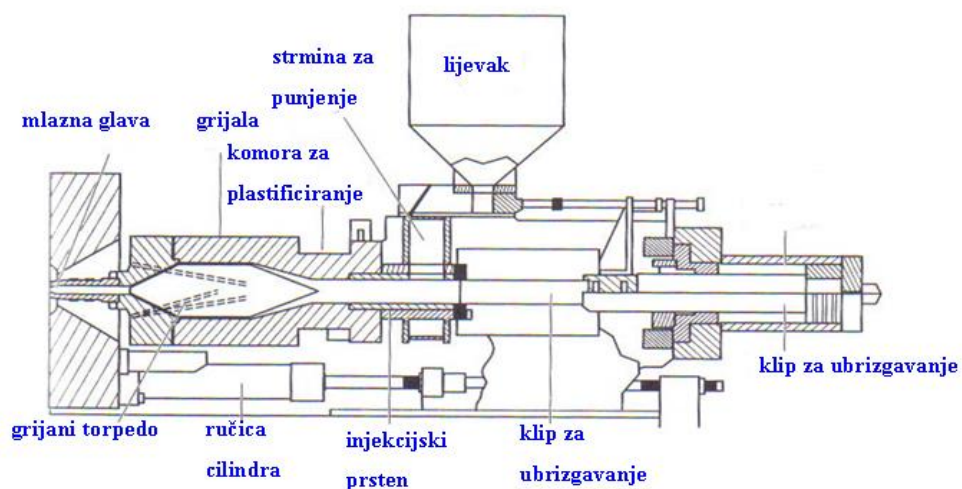


Slika 25. Shematski prikaz uređaja za injekcijsko prešanje (brizganje) s pužnim vijkom



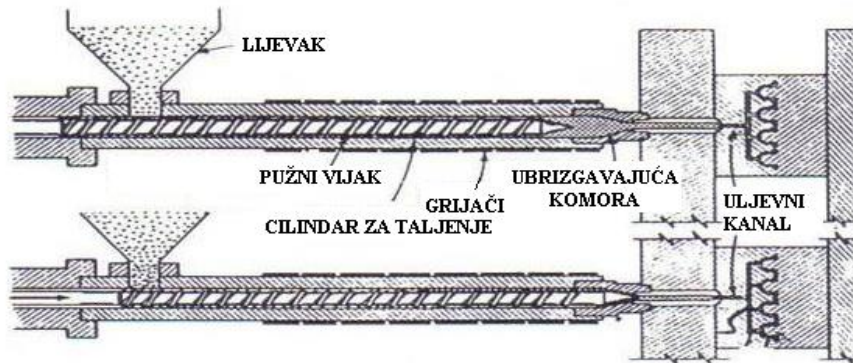
Slika 26. Shematski prikaz uređaja za injekcijsko prešanje (brizganje) s pužnim vijkom

Na slici 27 prikazana je shema uređaja za injekcijsko prešanje s klipom za ubrizgavanje (torpedo) koji obavlja dvostruku zadaću: omekšava materijal dok se ne postigne stanje smične viskoznosti (taljevine), a zatim rastaljeni materijal ubrizgava u temperirani kalup, gdje započinje hlađenje taljevine i njezino stezanje. Kad taljevina očvrstne klip se vraća u početni položaj. Temperatura na unutarnjim stjenkama cilindra viša je nego u središnjem dijelu cilindra, uslijed čega dolazi do neravnomjerne raspoređenosti temperature po presijeku proizvoda, što ima za posljedicu pregrijavanje na unutarnjim dijelju cilindra i do toplinske razgradnje, zato se ubacuje tijelo aerodinamičkog oblika (torpedo) koje raspoređuje taljevinu prije mlaznice, tako da je debljina taljevine po presjeku manja pa je temperatura jednoličnija i brže se raspoređuje te ne dolazi do pregrijavanja.



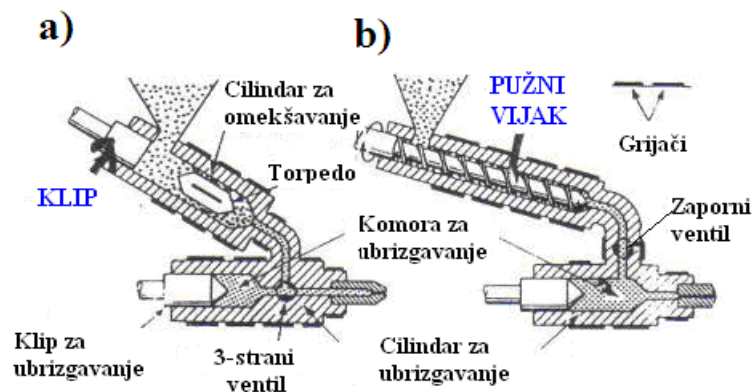
Slika 27. Shematski prikaz uređaja za injekcijsko prešanje s klipom za ubrizgavanje (torpedo)

Za dobivanje više proizvoda (manjih dimenzija) istovremeno koristi se injekcijska preša s više kalupnih šupljina (slika 28), pužni vijaka s navojima unutar cilindra ima jednoličan promjer i visinu, polimerni materijal se tali pri čemu je volumen taljevine jednoličan, kao i temperatura taljevine, na taj način spriječeno je pregrijavanje taljevine.



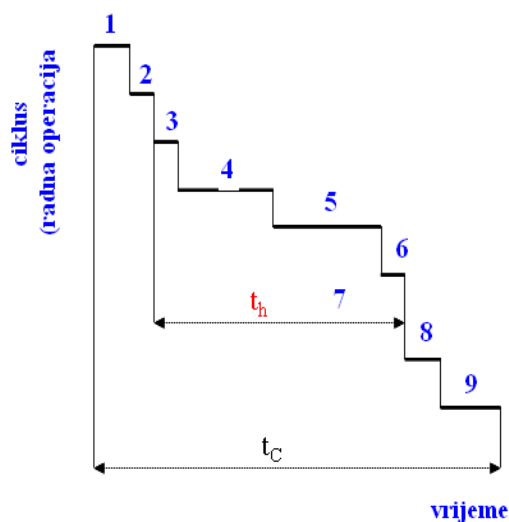
Slika 28. Shematski prikaz uređaja za injekcijsko prešanje s klipom za ubrizgavanje (torpedo)

Radi bolje prerade koriste se i uređaji za prešanje koji kombiniraju klip s torpedom i klip za ubrizgavanje (slika 29 a) i kombinaciju pužnog vijka i klipa za ubrizgavanje (slika 29 b)).



Slika 29. Shematski prikaz uređaja za injekcijsko prešanje s kombinacijom klipa za ubrizgavanje i pužnog vijka

Proces injekcijskog prešanja plastomera obavlja se u devet vremenski ovisnih ciklusa kako je prikazano na slici 30. Prvi ciklus vezan je za zatvaranje kalupa, a vrijeme potrebno za ovu operaciju naziva se vremenom zatvaranja kalupa. Nakon toga slijedi vrijeme za otvaranje mlaznice gdje dolazi do približavanja jedinice za ubrizgavanje (vrijeme približavanja mlaznice). Slijedi ubrizgavanje taljevine u kalupnu šupljinu, nakon punjenja kalupne šupljine i stlačivanja taljevine dolazi do preklapanja na naknadni tlak u cilindru za ubrizgavanje. Naknadni je tlak u pravilu niži od tlaka ubrizgavanja, jer ne postoje otpori tečenju taljevine. Vrijeme hlađenja otpreska često je duže od vremena ubrizgavanja, potrebno je i dopunsko hlađenje otpreska kako bi se otpresak ohladio na temperaturu pri kojoj se otpresak može sigurno izvaditi iz kalupne šupljine. Kada se otpresak dovoljno ohladi otvori se kalup odmicanjem pomičnog od nepomičnog dijela kalupa. Vrijeme do početka novog ciklusa moguće je iskoristiti za čišćenje i podmazivanje kalupne šupljine-time su ciklusi završeni. Ciklus naknadnog pritiska (4) i plastificiranje i odmicanje mlaznice (5) zahtjeva dulje vrijeme od ostalih ciklusa objašnjenje za ovo može biti da kada se taljevina ubrizgava pod visokim tlakom u kalupnu šupljinu određena vrijednost tlaka mora se držati neko vrijeme, on je niži od tlaka ubrizgavanja, a mora postojati kako se taljevina ne bi vraćala natrag u cilindar, taj niži tlak je naknadni tlak, njegova je uloga držati taljevinu u kalupu dok se ne postigne temperatura staklastog prijelaza jer je tada u staklastom stanju pa se više ne može vratiti u cilindar.



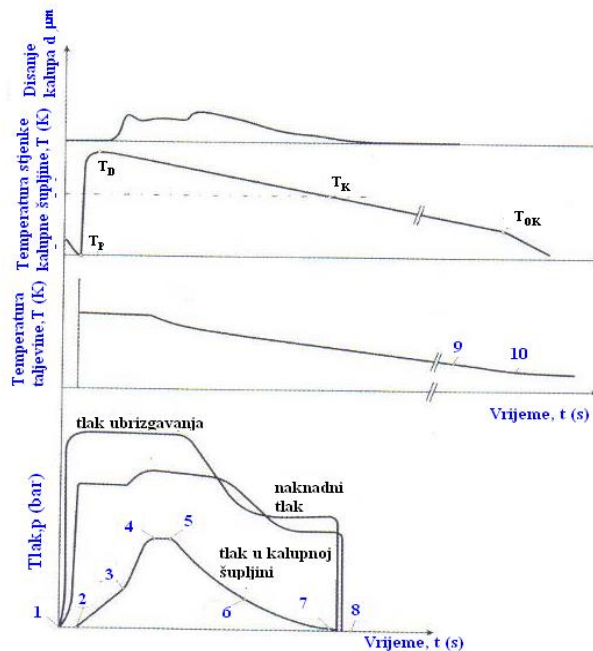
Slika 30. Faze ciklusa injekcijskog prešanja za plastomer: 1. zatvaranje kalupa; 2. približavanje mlaznice; 3. ubrizgavanje u kalupnu šupljinu; 4. naknadni pritisak; 5. plastificiranje i odmicanje mlaznice; 6. dopunsko hlađenje otpreska; 7. hlađenje otpreska;

8. otvaranje kalupa i izbacivanje otpreska; 9. posluživanje kalupa (npr. podmazivanje);
 t_h – vrijeme hlađenja otpresaka; t_c – ukupno vrijeme ciklusa injekcijskog prešanja

Injekcijsko prešanje plastomera najprije je termodinamički, a zatim reološki proces. U biti se injekcijsko prešanje svodi na pretvaranje čvrstog polimernog granulata u taljevinu i pretvaranje taljevine hlađenjem u očvrsnuti otpresak.

Na slici 31 prikazan je dijagram promjene temperature taljevine, temperature stjenke kalupne šupljine, tlaka i disanje kalupa (podrazumijeva razdvajanje pomičnog od nepomičnog dijela kalupa) u funkciji vremena. Vrijednosti su dobivene mjerenjem primjenom termočlanka, tlakomjera i komparatorom. Temperature taljevine mjerena je u središtu otpreska, a temperatura stjenke kalupne šupljine na njezinoj površini u dodiru s taljevinom. Disanje kalupa izmjereno je komparatorom kojim se određuje veličina otvaranja kalupa.

Objašnjenje dijagrama na slici 30 vezano za vrijeme od 1-10 su slijedeće: u točki 1 započinje ubrizgavanje taljevine kroz mlaznicu preko uljevnog kanala u kalupnu šupljinu, 1-2 predstavlja kratak period vremena koji je potreban da taljevina stigne do kalupne šupljine; 2-3 je vrijeme koje je potrebno za volumno punjenje kalupne šupljine u točki 3 kalupna šupljina je volumno popunjena od 3-4 je vrijeme rasta tlaka odnosno faza stlačivanja pri čemu se u točki 4 postiže maksimalan tlak.



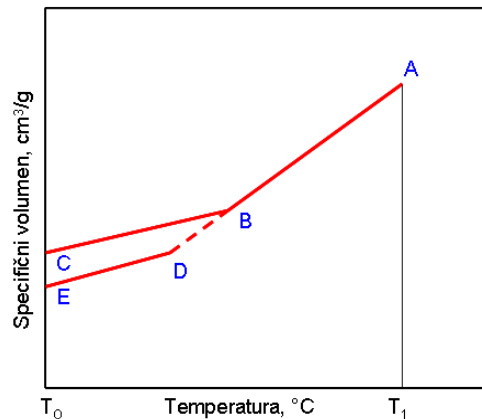
Slika 31. Dijagram promjene, temperature, disanja kalupa i tlaka kao funkcija vremena, na dijagramu je: T_p početna temperatura, T_D dodirna temperatura; T_k temperatura stjenke kalupne šupljine, koja predstavlja aritmetičku sredinu dodirne temperature i temperature na površini stjenke kalupne šupljine u trenutku vađenja otpreska iz nje; T_{ok} temperatura u trenutku otvaranja kalupa

Vrijeme 4-5 predstavlja održavanje maksimalnog tlaka, vrijeme 5-6 predstavlja fazu snižavanja tlaka zbog preklapanja na niži tlak, dok je u točki 6 postignut naknadni tlak ubrizgavalice. Do snižavanja tlaka u kalupnoj šupljini dolazi u vremenu 6-7, u točki 7 očvršćuje ušće i prestaje protok taljevine između kalupa i ubrizgavalice. U vremenu 7-8 dolazi do sniženja tlaka zbog hlađenja, dok u točki 8 dolazi do stezanja otpreska, a u točki 9 do očvršćavanja otpreska. Na kraju ciklusa u točki 10 dolazi do otvaranja kalupa i vađenja otpreska iz kalupne šupljine. Tlak ubrizgavanja je omjer sile ubrizgavanja i površine presjeka ubrizgavala. Tlak ubrizgavanja naglo raste kad naiđe na otpor taljevine, taj tlak se održava konstantnim dok se ne preklopi na naknadni tlak.

U procesima prerade, kao što su injekcijsko prešanje ili ekstruzija dolazi uslijed hlađenja do nejednolike strukture po presjeku proizvoda, a time i do zaostalog naprezanja. Naprezanjem uzrokovanim tečenjem uz odgovarajući pritisak kroz mlaznicu dolazi do orijentacije polimernih lanaca u smjeru tečenja. Ako ova naprezanja nisu potpuno relaksirana u tijeku kasnijeg perioda hlađenja javljaju se zaostala naprezanja u polimeru, uslijed zamrznutih orijentiranih područja u materijalu. U kalupu se makromolekule preorijentiraju jer se on hladi i makromolekule se zbog memory efekta ponovno prestrukturiraju u klupko sve dok se ne ohladi do T_g -a. Budući da hlađenje nije jednako po presjeku proizvoda ne postiže se jednoliko prestrukturiranje. Uređenija je struktura prema vanjskom dijelu kalupa gdje je hlađenje brže, dok je prema sredini proizvoda struktura manje uređena. Zbog nejednolikog prestrukturiranja u materijalu i mehanička svojstva su nejednolika. Čvrstoća je veća na rubovima proizvoda u odnosu na sredinu.

Posljedica nejednolikog strukturiranja su zaostala naprezanja u materijalu uslijed čega je materijal sklon pucanju, stvaraju se male napukline koje se vide pod mikroskopom, ali doprinose pucanju materijala. Ovo se može spriječiti naknadnom toplinskom obradom u kalupu, otpresci se temperiraju oko T_g -a uslijed čega se postiže jednoličnije orijentiranje makromolekula i zaostala naprezanja se smanjuju.

Ako je polimer naglo ohlađen od temperature T_1 do neke temperature T_0 , njegova vanjska površina je promijenjena u krutinu, dok je sredina još uvijek iznad njegove temperature T_g -a. Hlađenje površine na krivulji specifični volumen/temperatura (slika 32) prikazano je krivuljom ABC, koja je dobivena brzim hlađenjem, dok se unutrašnjost hladi znatno sporije i slijedi krivulju ADE. U tijeku ovog perioda hlađenja dolazi do smanjenja volumena, kao i do promjena u profilima napreznja na površini i u unutrašnjosti polimera.



Slika 32. Krivulje specifični volumen-temperatura za brzo, ABC, i sporo, ADE, hlađene amorfne polimere

Profil očekivanog preostalog napreznja može se preračunati upotrebom metode konačnih elemenata prema izrazu:

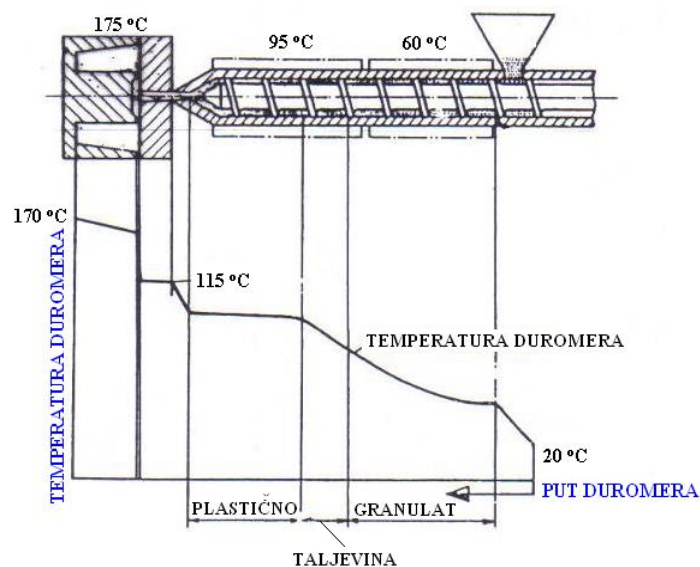
$$\Delta\sigma_i = \left(\frac{1}{1 - \mu} \right) [(\alpha_{i\Delta T_i} + \Delta\varepsilon)E_i - \Delta\sigma_i vol.] - \Delta P \quad (3.21)$$

gdje i označava i -ti presjek, α je toplinski koeficijent širljivosti μ - Poisson-ov omjer, E je modul elastičnosti, $\Delta\sigma$ je preostalo napreznje i $\Delta\varepsilon$ skupljanje materijala. Prvi izraz u uglatoj zagradi opisuje napreznje uzrokovano toplinskim gradijentom, dok drugi član predstavlja relaksaciju, ΔP predstavlja hidrostatski tlak kojem je materijal izložen tijekom prerade i prije

otvaranja kalupa. Pri niskim tlakovima i visokim temperaturama, preostala naprezanja su stlačivost na površini i rastezljivost u unutrašnjosti.

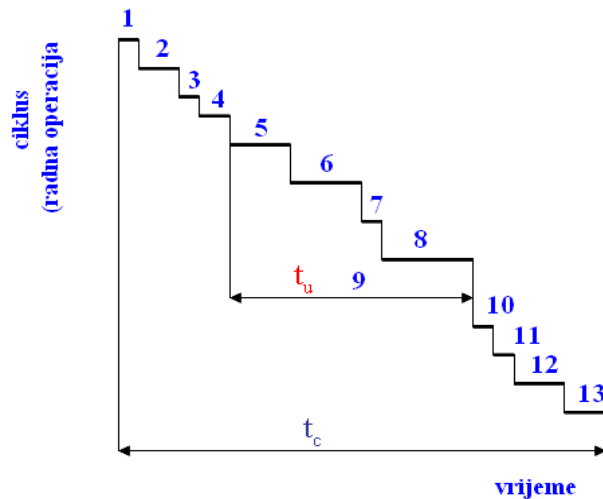
4.3. Injekcijsko prešanje duromera

Injekcijsko prešanje duromera razlikuje se od injekcijskog prešanja plastomera u samoj konstrukciji stroja jer u kalupu kod prešanja duromera dolazi do procesa umreživanja i kalup se mora zagrijati na odgovarajuću temperaturu umreživanja, a kod plastomera se kalup hladi. Zbog ovog za razliku od injekcijske preše za praoblikovanje plastomera injekcijska preša za prešanje duromera mora imati kraći cilindar, širu mlaznicu, cilindar s provrtima za hlađenje kako ne bi došlo do procesa umreživanja u samom cilindru (slika 33). Kod injekcijske preše za prešanje duromera u kalupu se odvija kemijska reakcija umreživanja na temperaturi od 170-190 °C, dolazi do očvršćavanja, strukturiranja i oblikovanja otpreska. Prilikom ovih procesa dolazi do oslobađanja niskomolekulskih plinova koji mogu nadimati masu za prešanje čime bi ona dobila različita svojstva po presjeku zbog toga se na kalupu nalaze otvori za ozračivanje. Nakon umreživanja kalup se hladi otvara se i iz njega se izbacuje otpresak.



Slika 33. Shematski prikaz injekcijske preše za prešanje duromera

Kod procesa injekcijskog prešanja duromera razlikuju se vremenski ovisni ciklusi koji su prikazani na slici 34.



Slika 34. Faze ciklusa injekcijskog prešanja za duromere 1. Zatvaranje kalupa, 2. Zakračunavanje kalupa, 3. Primicanje mlaznice, 4. Ubrizgavanje, 5. Naknadni tlak, 6. Priprema taljevine za novi ciklus, 7. Odmicanje mlaznice, 8. Dopunsko vrijeme umreživanja, 9. Vrijeme umreživanja, 10. Otkračunavanje kalupa, 11. Otvaranje kalupa, 12. Vađenje otpreska, 13. Posluživanje kalupa

Pogonski podesivi parametri na koje možemo utjecati tijekom injekcijskog prešanja duromera su temperatura prerade, tlak i temperatura umreživanja i njihove vrijednosti iznose:

Temperatura

u kalupu 160 – 190°C

u cilindru do 100 °C

Tlak

2000 – 2500 bara

4.4. Pogonski podesivi parametri oblikovanja ekstruzijom i prešanjem

U pogonski podesive parametre pri postupcima oblikovanja ekstruzijom i prešanjem spadaju:

Temperatura prerade, T_p :

Kod prerade termoplasta koja ide iz taljevine temperatura prerade ovisi o temperaturi taljenja T_m ili temperaturi tječišta T_f polimernog materijala koji se koristi za oblikovanje gotovog proizvoda i kreće se u rasponu od 150 – 350 °C.

Tlakovi pri preradi, p:

Vrijednosti tlakova ovise o načinu prerade i iznose kod:

1. *Ekstruzije*: 500-300 bara u samom cilindru

2. *Injekcijskog prešanja* do 10 000 bara

3. *Običnog prešanja* do 960 bara →

Uslijed djelovanja visokih tlakova tijekom procesa prerade može doći do mehaničke razgradnje koja je najveća pri najvišim tlakovima ovisno o načinu prerade i vezano za gore navedene procese prerade slijedi da je mehanička razgradnja kod 2 > 3 > 1.

Brzina smicanja:

Brzina smicanja vezana je uz rotaciju pužnog vijka i , v i ona iznosi:

1. *Ekstruzija* -100-1000 s⁻¹ -

2. *Injekcijsko prešanje* -1000-10 000 s⁻¹ –

Mehanička razgradnja kod 2 > 1.

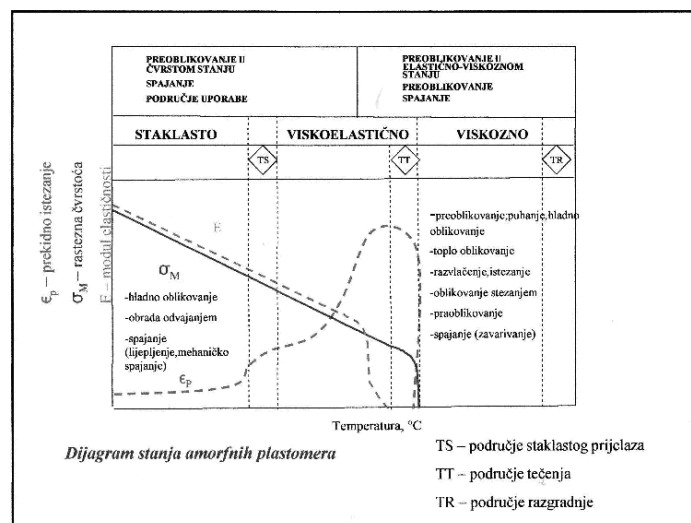
5. Postupci toplog oblikovanja

Najvažniji procesi preoblikovanja su toplo i hladno oblikovanje, puhanje, razvlačenje i savijanje. Osnovni cilj ovih postupaka je postizanje potrebnog oblika (izratka) na osnovi promjene oblika priprema (poluproizvoda, npr. ploče, folije filmovi) koji su dobiveni jednim od postupka praoblikovanja (npr. ekstrudiranjem, kalandriranjem). Toplim oblikovanjem izrađuju se mnogi proizvodi malih izmjera (plastične čaše), ali i veliki proizvodi (velike posude, plastični čamci, kade itd.). Toplo oblikovanje uglavnom se koristi za preoblikovanje plastomera, dok je preoblikovanje izradaka od duromera i elastomera rijede. Preoblikovanje se vrši kod temperatura koje su više od temperature staklastog prijelaza T_g i temperature

taljenja T_m ($T_m < T_p > T_g$).

Postupak se sastoji u tome da se pripremak (poluproizvod) zagrije na temperaturu prerade (T_p) i preoblikuje u trodimenzionalni proizvod. Zagrijavanje se vrši obično električnim grijalima, odnosno temperiralima koji se nalaze na jednoj ili obje strane priprema (folije, filma, ploče). Pripremak kod prerade mora biti u gumastom stanju. Toplim oblikovanjem plastomera najčešće se oblikuju folije i ploče od PE, PVC, PP; PMMA itd. Proces toplog oblikovanja dijeli se na oblikovanje savijanjem, razvlačenjem, pritiskivanjem i mješovitih procesa.

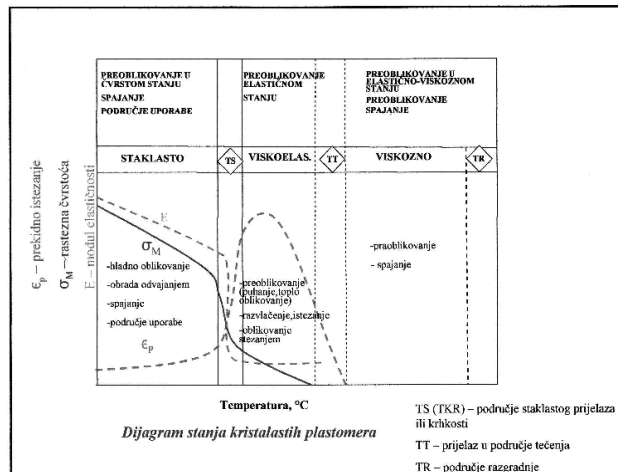
Poznavanje mehaničkih svojstava vrlo je važno za kasniju naknadnu obradu polimernih otpresaka, te uvjete uporabe polimernih proizvoda. Mehanička svojstva ovise o temperaturi i vrsti polimernog materijala. Povišenjem temperature pada prekidna čvrstoća i modul pohrane, a do određene granice raste prekidno istezanje koje nakon postignutog maksimuma naglo pada. Na slici 35 prikazan je dijagram stanja amorfni plastomera (ovisnost mehaničkih svojstava o temperaturi). Amorfni plastomeri povišenjem temperature prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje i zatim u elastično stanje.



Slika 35. Dijagram stanja amorfni plastomera (**TS** – područje staklastog prijelaza, **TT** – područje tečenja, **TR** – područje razgradnje)

Plastomeri zagrijani iznad temperature staklastog prijelaza ili temperature taljenja postaju plastomerne taljevine, one se mogu značajno deformirati. Ukupna deformacija plastomernih

taljevina sastoji se od elastične (povratne) deformacije i viskozne (nepovratne) deformacije. Udio viskozne deformacije u ukupnoj deformaciji plastomerne taljevine povećava se s porastom temperature. Kristalasti plastomeri iz staklastog stanja prelaze u plastično stanje, a zatim u viskozno stanje. Dijagram stanja kristalastih plastomera (ovisnost mehaničkih svojstava o temperaturi) prikazan je na slici 36.

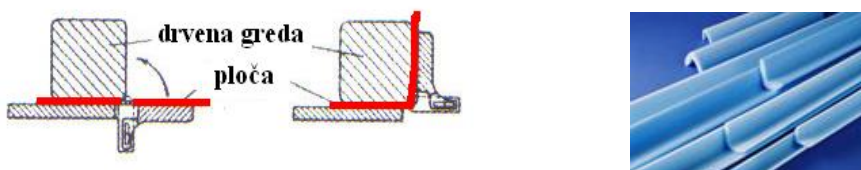


Slika 36. Dijagram stanja kristalastih plastomera (**TS (TKR)** – područje staklastog prijelaza ili krhkosti, **TT** – prijelaz u područje tečenja, **TR** – područje razgradnje).

5.1. Toplo oblikovanje savijanjem

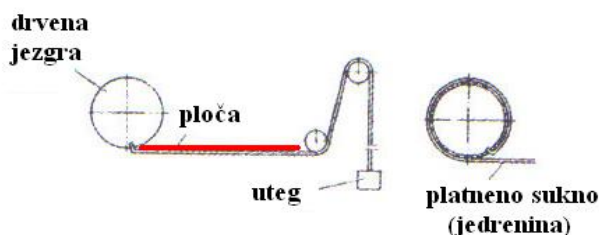
Kod postupaka toplog oblikovanja savijanjem razlikuje se skošavanje i savijanje, pri ovim postupcima ne dolazi do značajne promjene debljine stjenke.

Toplo oblikovanje **skošavanjem** (slika 37) je postupak kod kojeg dolazi do promjene oblika obavijanjem pripremljena (npr. ploče) oko ravne osi savijanja (drvena greda), pri čemu debljina stijenki ostaje približno ista. Na ovaj način dobivaju se kruti profili.



Slika 37. Postupak toplog oblikovanje skošavanjem

Toplo oblikovanje *savijanjem* koristi se za dobivanje cijevi. Proces započinje zagrijavanjem ploče od PE,PP ili PVC-a na temperaturu prerade koja treba biti iznad T_g -a ($T = 130-175^{\circ}\text{C}$) omekšana ploča stavlja se zatim na jedrovinu (teško pamučno platno) i omota se oko drvene jezgre kako bi se dobio oblik cijevi (slika 38). Ovako omotana ploča se hladi nakon čega se skida s jezgre i zavari.

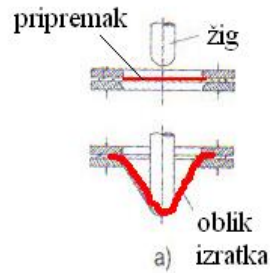


Slika 38. Postupak toplog oblikovanja savijanjem

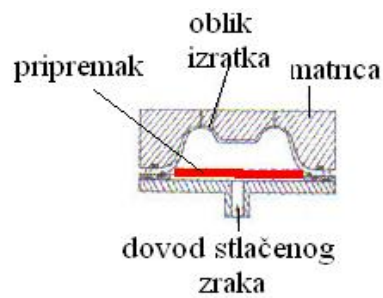
5.2. Toplo oblikovanje razvlačenjem

Postupak toplog oblikovanja *razvlačenjem* može biti izveden mehaničkim pritiskanjem, tlakom zraka ili djelovanjem podtlaka te kombinacijom navedenih postupaka. Materijal iz viskoelastičnog stanja prelazi u staklasto stanje. Kod postupka toplog oblikovanja razvlačenjem dolazi do znatne promjene debljine stijenke. Postupci toplog oblikovanja razvlačenjem plastomernih priprema prikazano je na slici 39 a-f i dijeli se na:

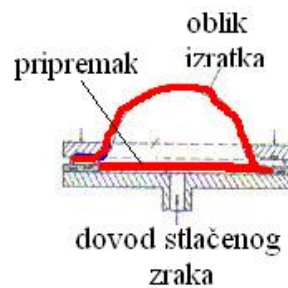
- slobodno oblikovanje žigom* kod kojeg se nezagrijani pripremak (traka) oblikuje slobodno pritiskom zagrijanog žiga (bez matrice).



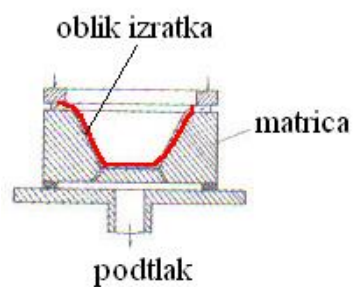
- b) oblikovanje stlačenim zrakom u matrici – zagrijani pripremak se tiska stlačenim zrakom u matricu.



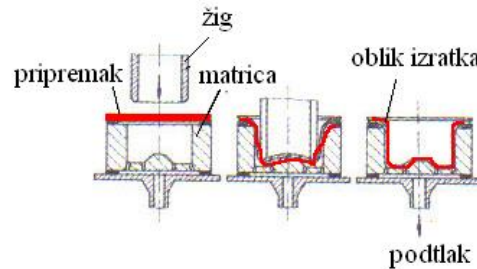
- c) slobodno oblikovanje stlačenim zrakom - zagrijani pripremak se oblikuje slobodno (bez matrice) stlačenim zrakom, pripremak se tiska u oblik izratka.



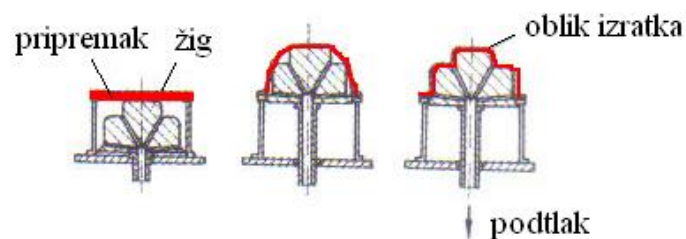
- d) oblikovanje u matrici uz podtlak –zagrijani pripremak se primjenom podtlaka priljubljuje uz stjenku matrice i na taj način se formira gotovi proizvod.



- e) oblikovanje u matrici uz žig i podtlak-zagrijani pripremak se tiska pomoću žiga u matricu nakon čega se iz matrice izvlači zrak i na taj način se pripremak tijesno priljubljuje uz matricu formirajući izradak.



- f) oblikovanje na žigu uz podtlak- zagrijani pripremak razvlači se žigom u kojem se nalazi podtlak uslijed kojeg se pripremak priljubljuje uz žig i poprima njegov oblik.



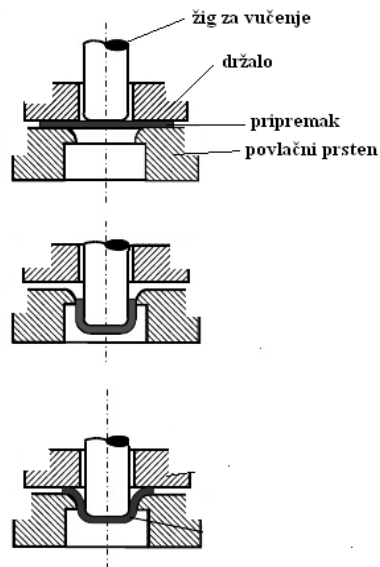
Slika 39. Toplo oblikovanje plastomernih pripremake a) slobodno oblikovanje žigom, b) oblikovanje stlačenim zrakom u matrici, c) slobodno oblikovanje stlačenim zrakom, d) oblikovanje u matrici uz podtlak, e) oblikovanje u matrici uz žig i podtlak , f) oblikovanje na žigu uz podtlak.

Postupci b) i c) spadaju u tlačno oblikovanje kod kojeg se traka izvlači upuhavanjem zraka pod pritiskom, dok postupci e) i f) spadaju u vučenje.

5.3. Duboko vučenje

Hladno se može oblikovati pri sobnoj temperaturi valjanjem, dubokim vučenjem, prešanjem itd., izrađuju se pretežno cilindrični proizvodi (npr. limenke). Duboko vučenje spada u hladno oblikovanje plastomera, koje se temelji na hladnom tečenju materijala. Materijali koji se koriste za hladno oblikovanje ne smiju biti krhki i moraju imati veliki rastezni modul. Polimeri koji se najčešće koriste za hladno vučenje su PE, PP ,PC, PVC, poliimidi i dr.

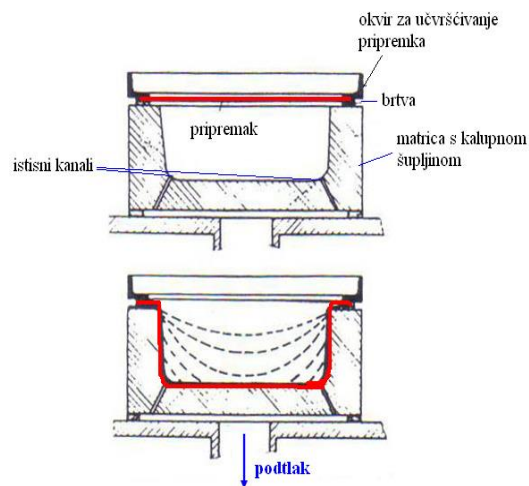
Postupak dubokog vučenja plastomernih priprema prikazan je na slici 40, postupak se sastoji u vučenju priprema zagrijanim žigom u povlačni prsten pomoću kojeg se oblikuje proizvod.



Slika 40. Duboko vučenje žigom i provlačnim prstenom

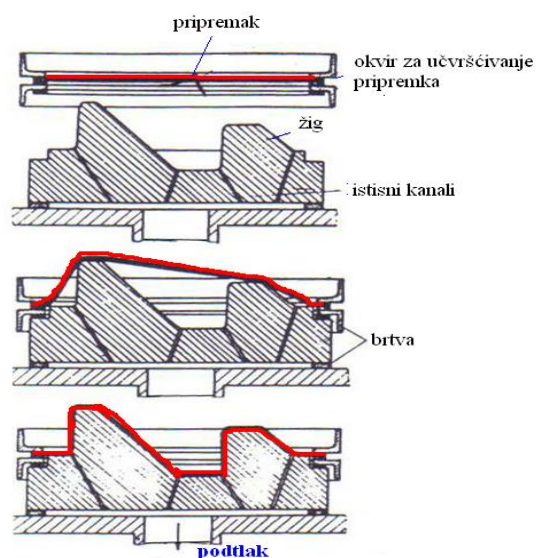
5.4. Podtlačno oblikovanje

Podtlačno oblikovanje je najčešće vakuum formiranje, može se podijeliti na *a) podtlačno oblikovanje u matrici uz podtlak* i *b) podtlačno oblikovanje razvlačenjem na žig uz predrazvlačenjem* njegovim mehaničkim djelovanjem. Kod postupka a) (slika 41) zagrijani pripremak se djelovanjem podtlaka vuče u kalupnu šupljinu matrice po kojoj se oblikuje proizvod, nakon čega se proizvod hladi.



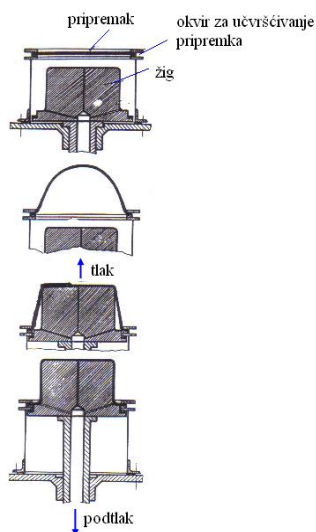
Slika 41. Podtlačno oblikovanje u matrici, samo podtlakom

U slučaju oblikovanja b) koji je prikazan na slici 42 najprije se mehaničkim djelovanjem zagrijana traka spusti do žiga gdje se uz pomoć podtlaka razvuče po žigu i na taj način dobije se konačni oblik proizvoda koji se hladi i vadi iz kalupa.



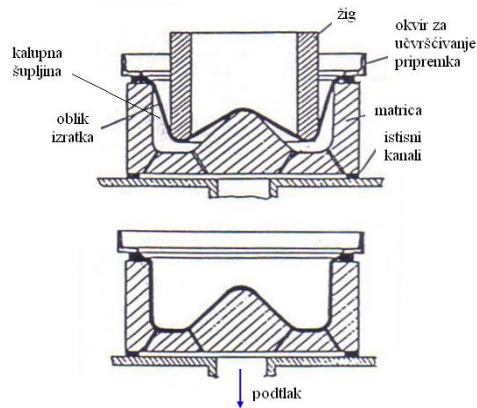
Slika 42. Podtlačno oblikovanje razvlačenjem na žig uz predrazvlačenje njegovim mehaničkim djelovanjem

U mješovite postupke toplog oblikovanja spada slobodno razvlačenjem priprema stlačenim zrakom, mehaničkim djelovanjem i podtlačnim oblikovanjem. Zagrijani pripremak postavi se u okvir za učvršćivanje priprema, stlačenim zrakom dolazi do slobodnog razvlačenja priprema, nakon čega se do priprema dovodi žig na kojem se djelovanjem podtlaka oblikuje gotovi proizvod (slika 43).



Slika 43. Razvlačenje stlačenim zrakom i mehaničkim djelovanjem i podtlačno oblikovanje

Postupak podtlačnog oblikovanja u matrici uz predrazvlačenje pomičnim žigom prikazan je na slici 44. U okvir za učvršćivanje priprema postavi se pripremak, nakon čega mehanički pomoću žiga pripremak uvodi u kalupnu šupljinu u matrici u kojoj se djelovanjem podtlaka oblikuje gotov proizvod.



Slika 44. Podtlačno oblikovanje u matrici uz predrazvlačenje pomičnim žigom

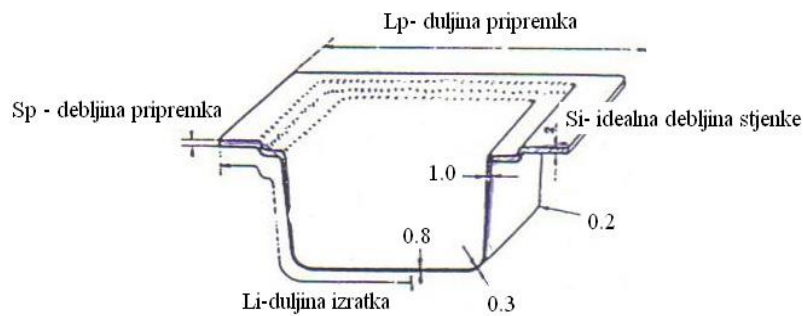
Toplim oblikovanjem dobije se trodimenzionalni izradak s različitom debljinom stjenke (S_i), koja se može izračunati za ravne oblike primjenom izraza:

$$S_i = S_p \cdot \frac{L_p}{L_i} \quad (5.22)$$

Odnosno za cilindrične oblike prema izrazu:

$$S_i = S_p \cdot \frac{L_p}{L_i} \times 0,7 \quad (5.23)$$

gdje je L_p duljina pripreмка, L_i duljina izratka, S_p debljina pripreмка i S_i idealna debljina stjenke (slika 45).



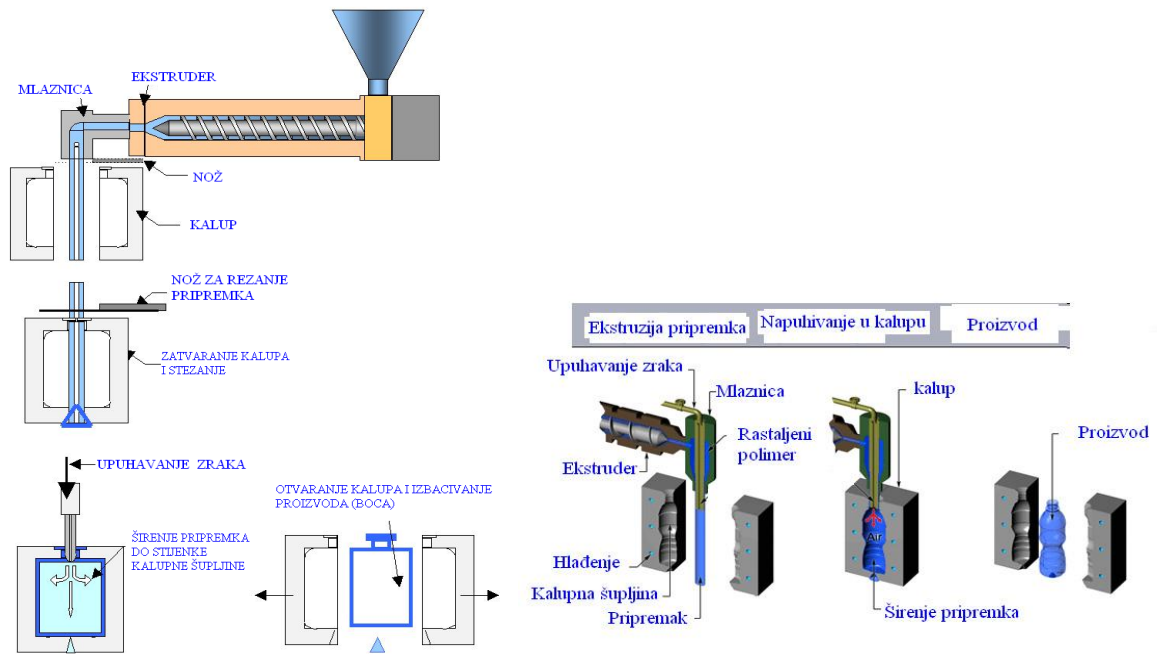
Slika 45. Raspored debljina stjenke izratka oblikovanog u matrici

6. Postupci puhanja šupljih proizvoda

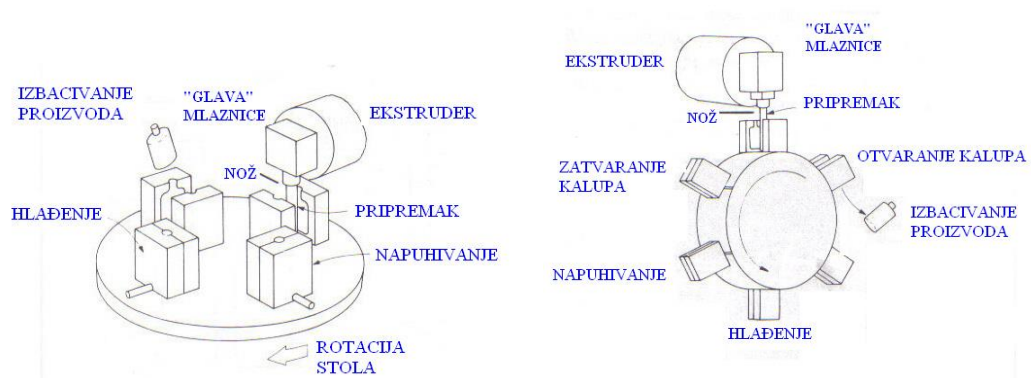
Puhanje šupljih proizvoda spada u ciklički postupak preoblikovanja kod kojeg se pripremak oblikuje u šuplje tijelo otvoreno na jednom kraju (boce, spremnici) ili zatvorenih šupljih tijela (lopte, igračke). Dva osnovna postupka puhanja su ekstruzijsko i injekcijsko puhanje.

6.1. Ekstruzijsko puhanje

Ekstruzijsko puhanje (slika 46) je trodimenzionalni ciklički postupak dobivanja plastičnih boca kod kojeg se u prvoj fazi kroz mlaznicu ekstrudera oblikuje pripremak u obliku gipke cijevi, koji se zatim stavlja u kalup odgovarajućeg oblika. Kalup se zatvara, donji dio pripremk se prignječi kalupom i zavari (dno proizvoda), dok se gornji dio pripremk odreže nožem i u njega ulazi puhalo, koje oblikuje grlo proizvoda. Kroz puhalo se upuhuje zrak pod tlakom koji širi pripremak i potiskuje ga do stijenki kalupa, zatim slijedi hlađenje. Nakon hlađenja kalup se otvara i izbacuje se proizvod. Istovremeno se može proizvesti više proizvoda u tu svrhu koriste se horizontalno ili vertikalno postavljeni kalupi za ekstruzijsko puhanje (slika 47).



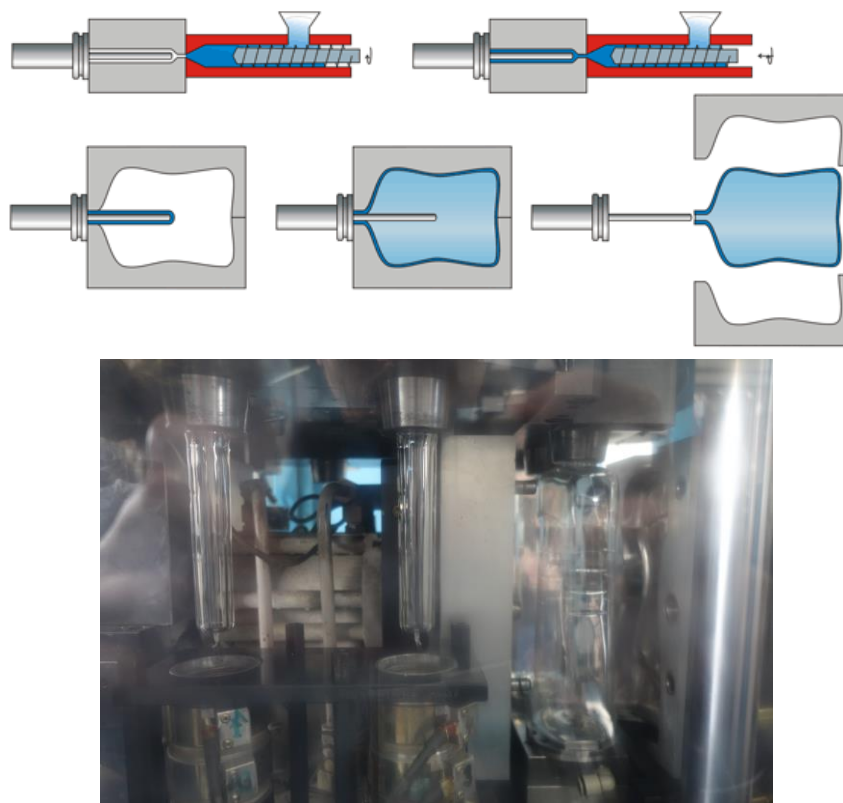
Slika 46. Shematski prikaz i fotografija ekstruzijskog puhanja



Slika 47. Horizontalni rotacijski stol i vertikalni rotacijski kotač za ekstruzijsko puhanje

6.2. Injekcijsko puhanje

Injekcijsko puhanje koristi se za izradu manjih boca kako je prikazano na slici 48. Kod injekcijskog puhanja najprije se injekcijskim prešanjem izrađuje pripremak, na način da se taljevina ubrizgava u kalupnu šupljinu na puhalo formira se pripremak koji se još topao s puhalom prenosi u kalup za puhanje gdje se topao pripremak pod tlakom zraka proširuje do stijenki kalupne šupljine i nakon toga se hladi gotovi proizvod. Kalup se otvara i izbacuje proizvod.



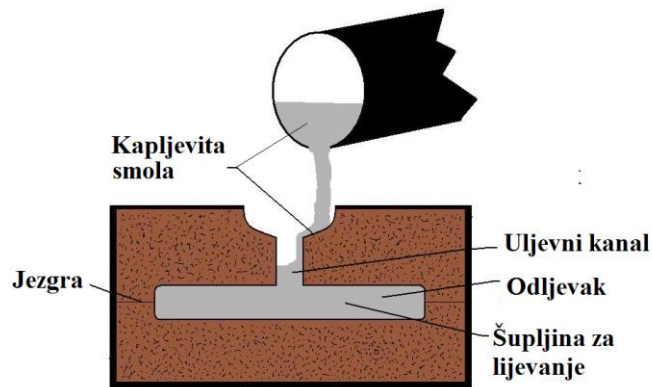
Slika 48. Shematski prikaz i fotografija postupka injekcijskog puhanja

7. Lijevanje

Lijevanje je ciklički postupak praoblikovanja koji se sastoji u ulijevanju niskoviskoznih tvari u temperirani kalup. Odljevak poprima oblik kalupne šupljine, a nastaje u kalupu isparavanjem otapala ili dispergatora (tvar koja se koristi za dispergiranje), geliranjem, kemijskim reakcijama, polireakcijama i/ili umreživanjem. Ljevaju se kapljeviti monomeri, disperzije, paste ili niskoviskozne taljevine. Proces ljevanja može se podijeliti na običan ljev i rotacijsko kalupljenje (lijevanje).

7.1. Obični lijev

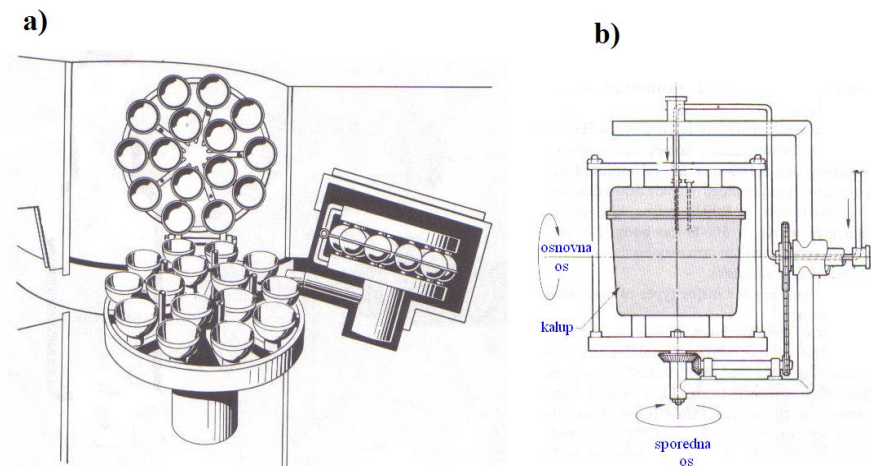
Na slici 49 prikazan je proces običnog lijeva koji se koristi za lijevanje kapljevitih monomera ili niskomolekulskih prepolimera. Kod lijevanja kapljevitih monomera polimerni odljevak nastaje lančanom polimerizacijom. Postupkom običnog lijeva praoblikuju se plastomeri : PS, PA, PMMA, elastomeri: PU i silikoni i duromeri: epoksidi, duromerni silikonski kaučuk. Kod elastomera i duromera dolazi do umreživanja.



Slika 49. Lijevanje kapljevitih monomera ili niskomolekulskih prepolimera

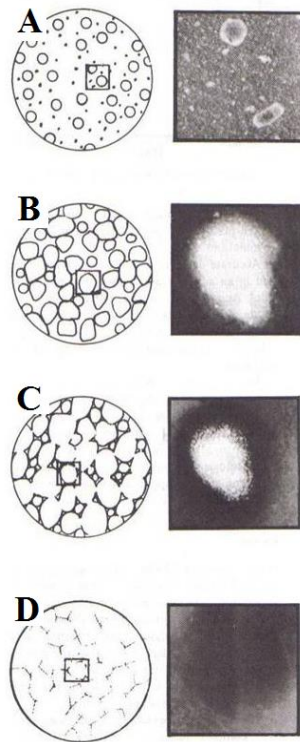
7.2. Rotacijski lijev (rotacijsko kalupljenje)

Kod rotacijskog kalupljenja ili rotacijskog lijeva za razliku od običnog lijeva kalup rotira u vertikalnom ili horizontalnom smjeru. Postupak rotacijskog lijeva sastoji se u tome da se u kalup koji se sastoji od donjeg i gornjeg dijela kalupa donji dio kalupa puni prahom ili disperzijom, zatvara se s gornjim dijelom kalupa i uz zagrijavanje kalup rotira u različitim smjerovima te se prah u kalupu potpuno centrifugalno rasprši i jednoliko prione uz stijenke kalupa nakon čega gelira, kalup se zatim hladi, zaustavlja se rotacija i vadi se proizvod (slika 50 a,b).



Slika 50. Shematski prikaz a) kalupa za rotacijsko kalupljenje vinilnih disperzija i b) plastomera, fotografija proizvodnje plastičnog kontejnera rotacijskim lijevanjem

Kod očvršćivanja geliranjem PVC disperzija praškasti PVC miješa se s tekućim omekšavalom pri čemu nastaje tekuća vinilna disperzija pri čemu razlikujemo četiri procesa koji su prikazani na slici 51. Najprije se krute čestice PVC dispergiraju u tekućem omekšavalu kako bi nastala **tekuća vinilna disperzija**. Kod postupka lijevanja dolazi do bubrenja vinilnih čestica u omekšavalu pri 40°C (A). Čestice PVC nabubre i dolazi do predgeliranja, tj. do daljnjeg **bubrenja** na temperaturi od 40-60°C (B). Zatim kod **geliranja** dolazi do nestajanja omekšavala jer se troši na bubrenje čestica PVC na temperaturi od 60-150°C (C). U posljednjoj fazi dolazi do dostupanja vinilnih čestica i omekšavala, tj. dolazi do **očvršćivanja** u kalupu na temperaturi od 121-171°C, nakon čega se izvadi gotovi proizvod iz kalupa.



Slika 51. Očvršćivanje-geliranje PVC disperzija

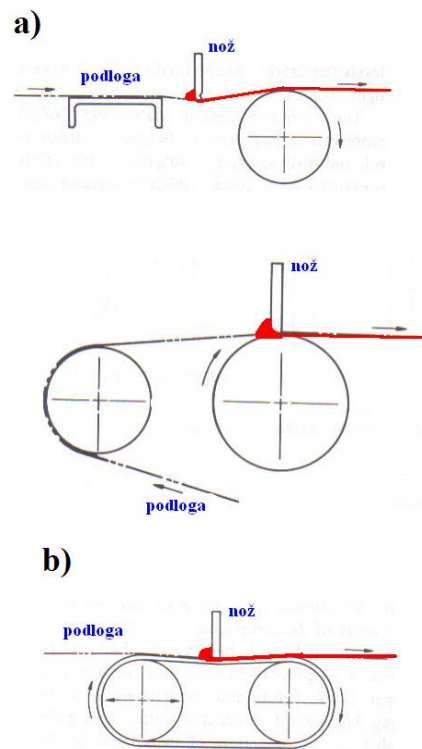
8. Postupci praoblikovanja nanošenjem polimera na podlogu

Postupak nanošenja polimera na podlogu spada u jednodimenzionalni postupak praoblikovanja kod kojeg se tekući polimer nanosi na podlogu. Podloga je u obliku traka koje mogu biti od papira, tkanine ili metala. Polimerni materijali koji se koriste za nanošenje na podlogu su oni koji mogu tvoriti otopine, disperzije i taljevine, odnosno materijali koji se mogu ljevati. Od polimera najviše se koristi PVC i to u obliku paste koja se dobije miješanjem PVC-a u prahu i tekućeg omekšavala. Postupak prevlačenja podloge polimernim materijalom vrši se u cilju zaštite podloge od korozije, vlage ili iz estetskih razloga.

Postupci nanošenja polimera na podlogu dijele se na: nanošenje nožem, direktno nanošenje valjkom i nanošenje ekstrudiranjem (kaširanje).

8.1. Nanošenje nožem

Kontinuirano nanošenje sloja polimera na podlogu nožem može se provesti na dva načina: Nanošenje sloja polimera nožem na podlogu koja se dovlači (transportira) do noža pomoću valjaka (slika 52 a) ili beskonačnim trakom (slika 52 b). Postupak se sastoji u tome da se na podlogu koja se prevlači slojem polimera dovede do noža pomoću kojeg se polimer ravnomjerno nanosi na podlogu i istovremeno se uklanja njegov višak. Debljina nanosa polimera određena je kosinom noža i brzinom rotacije valjka pomoću kojeg se odvlači podloga kao i o viskoznosti polimernog sloja. Nakon nanošenja sloja polimera prevučena podloga se odvodi u komoru za geliranje u kojoj se djelovanjem topline potpuno stave odnosno geliraju.

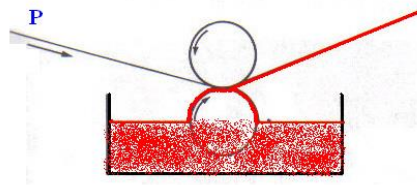


Slika 52. Nanošenje polimera na podlogu preko a) valjka i b) beskonačnog traka

8.2 Direktno nanošenje valjkom

Kod postupka direktnog nanošenja polimera na podlogu uronjenim valjkom koji je prikazan na slici 53 imamo dva valjka od kojih je donji valjak uronjen u kadu u kojoj se nalazi sloj polimera (PVC ili lateks emulzija) dok se gornji valjak nalazi izvan kade iznad donjeg

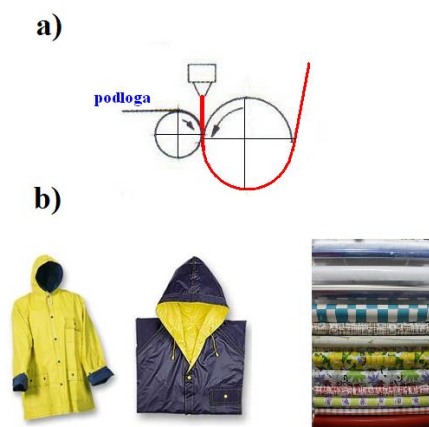
valjka. Valjci se okreću u suprotnom smjeru i između njih kontinuirano prolazi podloga na koju se nanosi polimer. Valjci se okreću u suprotnom smjeru pri čemu se sloj polimera nakuplja na donji valjak uronjen u kadici i nanosi na podlogu koja se provlači između valjaka. Nakon prevlačenja podloge polimerom ako se kao sloj polimera koristila PVC disperzija dolazi do fizikalnog procesa očvršćavanja disperzije koja se sastoji od četiri faze (objašnjeno u poglavlju 7.2.). U slučaju lateks emulzije prevučena podloga ide u komoru za geliranje gdje se gelira.



Slika 53. Nanošenje polimera na podlogu uronjenim valjkom

8.3. Nanošenje ekstrudiranjem (kaširanje)

Nanošenje sloja polimera postupkom ekstruzije prikazano je na slici 54, kod ovog postupka polimer u obliku granula dodaje se u preko lijevka u ekstruder gdje se prevodi u taljevinu. Podloga koju se prevlači polimerom (tkanina ili papir) odmata se preko valjka i dovodi do mlaznice ekstrudera iz koje se ispušta taljevina između kalandera (valjci se okreću u suprotnom smjeru) i na nju se nanosi sloj rataljenog polimera. Ovaj postupak prevlačenja koristi se za plastificiranje materijala koji se koristi za izradu kabanica za kišu, stolnjaka i dr.



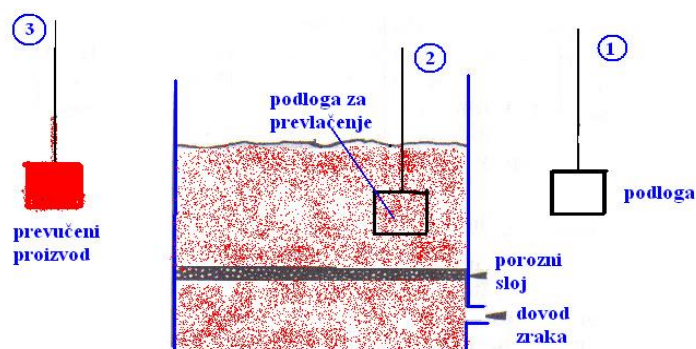
Slika 54. Nanošenje polimera na podlogu ekstruzijom a) i b) proizvodi kaširanja

8.4. Nanošenje praškastih plastomera na metalnu podlogu

Prethodno su opisani postupci nanošenja sloja polimera na podlogu od platna ili papira u nastavku će biti opisani postupci prevlačenja metalnih podloga slojem polimera. Nanošenje polimera na metalnu podlogu može se provesti postupkom vrtložnog prevlačenja i elektrostatskim prskanjem.

a) vrtložno prevlačenje

Kod postupka vrtložnog prevlačenja plastomer se nalazi u kupelji u obliku finog praha metalna podloga koja se prevlači zagrije se izvan kupelji na temperaturu taljenja plastomera s kojim se prevlači (slika 55-1). Zagrijana podloga uranja se u praškasti plastomer u kupelji, upuhavanjem zraka kroz otvor na dnu kupelji praškasti polimer drži se u lebdećem stanju na taj način čestice polimera se talože na zagrijanu metalnu podlogu te dolazi do njihovog taljenja i geliranja na podlozi i njenog prevlačenja slojem polimera (slika 55-2). Slijedi vađenje prevučene metalne podloge iz kupelji i hlađenje (slika 55-3) . Debljina nanesenog polimernog sloja nije jednolika, a ovisi o temperaturi zagrijavanja i vremenu zadržavanja metalne podloge u kupelji. Najčešće se koriste plastomeri: PVC, PA, PP, PE, a moguće je koristiti i silikone te epoksidne smole. Na ovaj način prevlače se police u hladnjacima.

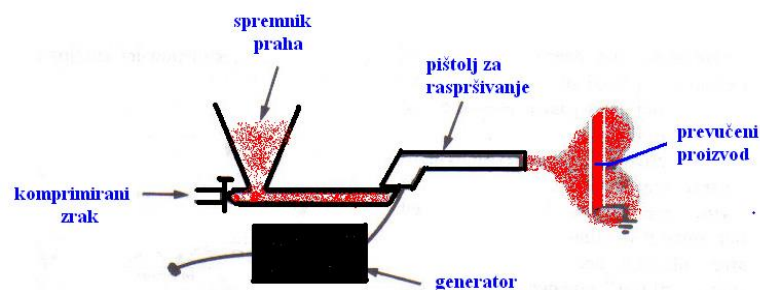


Slika 55. Prikaz postupka vrtložnog prevlačenja metalne podloge

b). Elektrostatsko prskanje

Postupak elektrostatskog prskanja može biti na principu zračnog ili spray mix prskanja

premaza. Na slici 56 prikazan je postupak elektrostatskog prskanja, na vrhu mlaznice nalazi se vrlo tanka elektroda koja se nalazi u sredini lepeze raspršenog premaza. Elektroda je pod naponom od 20 kV do 85 kV. Raspršeni premaz pri prolazu preko elektrode se elektrostatski nabija. Predmet na koji se nanosi nabijeni premaz mora biti uzemljen i tako dolazi do razlike potencijala, što rezultira privlačenjem premaza na predmet. Ovaj efekt ostvaruje velike uštede u premazu, osobito kod prskanja nogu stolaca, okruglih i profilnih predmeta. Sav premaz koji prođe kraj predmeta biva privučen sa zadnje strane profila predmeta. Oko 95% premaza koji izađe iz elektrostatske prskalice završi na prskanom predmetu. Ovaj način elektrostatskog prskanja osim uštede premaza osigurava jednaku debljinu premaza na oštrim vanjskim bridovima.



Slika 56. Prikaz elektrostatskog prskanja metalne podloge

8.5. Uranjanje

Postupak uranjanja koristi se za proizvodnju proizvoda od lateksa kao što su rukavice, baloni i dr. slični proizvodi. Postupak uranjanja (slika 57) sastoji se u tome da se u korito u kojem se nalazi emulzija lateksa uranjaju žigovi koji se nalaze na dugačkoj traci i imaju oblik proizvoda koji se želi proizvesti. Emulzija jednoliko prione na žig, a višk emulzije otkapava, formirani proizvodi na žigovima idu dalje na sušenje nakon čega se skidaju sa žiga.



Slika 57. Fotografije automatske linije za proizvodnju rukavica i balona uranjanjem

9. Ojačana plastika

Ojačana plastika zauzima posebno mjesto u industriji. U ranim godinama razvoja plastike radi prepoznatljivosti ovaj tip plastike imao je naziv ojačana plastika (eng.reinforced plastic, RP) Prema definiciji ojačana plastika predstavlja plastiku ojačanu ojačavalima u obliku vlakana i kuglica. Najčešće se kao ojačavala koriste staklena ili druge vrste vlakana. Razlikujemo tri sustava za ojačavanje 1. ojačani pripravci za izravno prešanje duromernih kapljevina (eng. SMC=sheet moulding compound, smjesa koja se sastoji od smole-osmoljeni list), 2. predoblici za plastomerne tvorevine i 3. preprezi koji se prave od epoksidnih i fenolnih smola i ojačavala.U cilju poboljšanja mehaničkih svojstava polimera dodaju im se ojačavala-staklena vlakana, koja se koriste u obliku a) sjeckanih vlakana ;b) filamenta (roving-beskonačno duge staklene niti, kao konac) i c) stakleni mat –isprepletana mreža od filamenata koja se reže i s njom se očvršćuje polimerni materijal (vidi poglavlje 1.1.1.1.). Povećanjem udjela staklenog vlakna rastu mehanička svojstva, svojstvo čvrstoće.

Kod očvršćavanja duromera koriste se smole, ojačavala i razni dodatci (punila, stabilizatori, bojila, usporivači gorenja). Nastaju reakcijskim procesom praoblikovanja na slijedeći način prvo se smole otapaju u umreživalima i otapalima-najčešće je to stiren. Toj otopini se dodaje peroksid koji se raspada u radikale i potiče polireakciju uz umreživanje. Najčešće se koriste nezasićene poliesterske smole koje imaju nisku cijenu, dobra svojstva, dobru kemijsku otpornost, tu spadaju epoksidne, fenolne i melaminske smole.

Sredinom 60-tih godina dolazi do značajnih promjena u proizvodnji plastike, korištenje staklenih vlakana i drugih oblika ojačavala u proizvodnji se smanjuje i sve više se povećava proizvodnja termoplastičnih smola odnosno ojačanih termoplasta (eng. Reinforced thermoplastic, RTP). Kao RTP najčešće se koristi PE, sjeckano stakleno vlakno kao ojačavalo

se melje i dodaje se uz ostale aditive za pripremu smjese polimera i aditiva, tako da taj granulat već sadrži i staklena vlakna.

Karakteristika ojačane plastike je njezina sposobnost oblikovanja pri malim ili nikakvim tlakovima i s puno nižom toplinom nego kod nekih drugih procesa prerade zbog toga se ojačana plastika dijeli na a) *laminati* (laminat je kombinacija sloja vlakna i sloja polimera) *dobiveni pri niskom tlaku* (low pressure laminate). Prerađuju se duromeri u koje se dodaju smole kao sredstvo za laminiranje . Od smola se koriste nezasićeni poliesteri (dobra svojstva) i epoksidi (kemijski otporni). Prednosti ovih laminata su dobra čvrstoća, laka preradljivost, prerada uz niski tlak ili bez tlaka, niska temperatura prerade, također je važno da kalupi mogu biti napravljeni od samih laminata, sve ovo navedeno utječe na jeftin proces oblikovanja laminata. Drugi tip laminata su b) *laminati dobiveni pri visokom tlaku* (high pressure laminate).

Kao polimeri za dobivanje laminata također se koriste duromeri u kombinaciji s fenolformaldehidnim i melaminskim smolama. Na ovaj način se impregniranjem papira i tkanine dobivaju šatori za teniske terene. Kod procesa se koriste visoki tlakovi i temperature, kao i metalni kalupi i sve ovo poskupljuje proces u odnosu na laminate dobivene pri niskom tlaku.

9.1. Postupci prerade i izrade laminata

9.1.1. Ručno laminiranje

Ručno laminiranje može se podijeliti na:

- a) dodirno (kontaktno) laminiranje
- b) vakuum oblikovanje laminata
- c) laminiranje pod tlakom
- d) laminiranje u autoklavima.

a) Dodirno (kontaktno) laminiranje (hand lay-up)

Praoblikovanje se obavlja ručno i postupak je jednostavan, prvo se na kalup nanosi sredstvo za lakše odvajanje (gelna prevlaka) zatim se kistom ručno nanosi sloj smole koja umrežava, na taj sloj nanosi se sloj staklenog mata, redom se ovo ponavlja do željene debljine laminata odnosno željene čvrstoće, na vrh se stavlja celofan i valjkom se istisne zrak uklopljen između

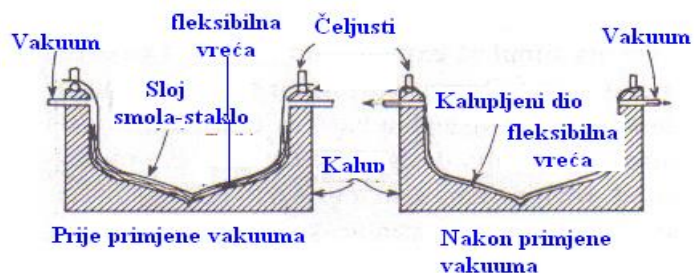
slojeva koji bi ometao umreživanje na ovaj način dobije se kompaktni laminat (slika 58). Dolazi do hladnog umreživanja smole na sobnoj temperaturi. Gotovi proizvod se na kraju odvaja od kalupa. Kalupi koji se koriste kod ručnog laminiranja napravljeni su od drva ili polimernog materijala i imaju nisku cijenu. Na ovaj način prave se proizvodi malih dimenzija do velikih proizvoda kao što su čamci, kontejneri itd.



Slika 58. Prikaz dodirnog ručnog laminiranja

b) Vakuum oblikovanje laminata

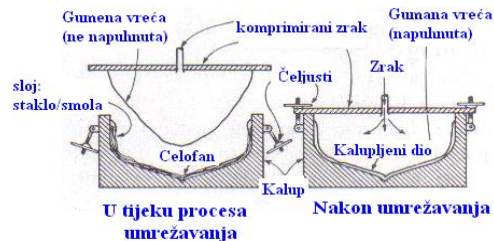
Kod postupka vakuuma oblikovanja laminata smola i stakleno vlakno nanose se u slojevima naizmjenično u kalup, dobiveni laminat prekriva se elastičnom vrećom od PE. Laminat očvršćuje uz polireakciju i umreživanje i na kraju se oblikuje djelovanjem vakuuma, koji istiskuje uklopljeni zrak (slika 59).



Slika 59. Prikaz vakuuma oblikovanja laminata

c) Laminiranje pod tlakom

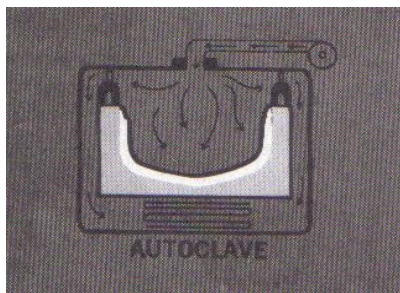
Na slici 60 prikazan je postupak laminiranja pod tlakom kod kojeg se u kalup nanosi sloj smole i sloj staklenog vlakna, na te slojeve stavlja se celofan i dobiveni slojevi se prekrivaju gumenom vrećom, kalup se zatvara nakon čega se gumena vreća zrakom pod tlakom priljubi uz kalup, na taj način dolazi do istiskivanja uklopljenog zraka.



Slika 60. Prikaz vakuum oblikovanja laminata

d) Laminiranje u autoklavima

Postupak oblikovanja u autoklavu sličan je postupku oblikovanja pod tlakom samo se koristi veći podtlak (do 0.9 MPa). Proizvode se laminirani kompoziti. Otvoreni kalup u koji je nanesen laminat smola/stakleno vlakno stavlja se u autoklav u kojem djelovanjem visokog tlaka i temperature dolazi do umreživanja, podtlačno se uklanja zrak (slika 61).

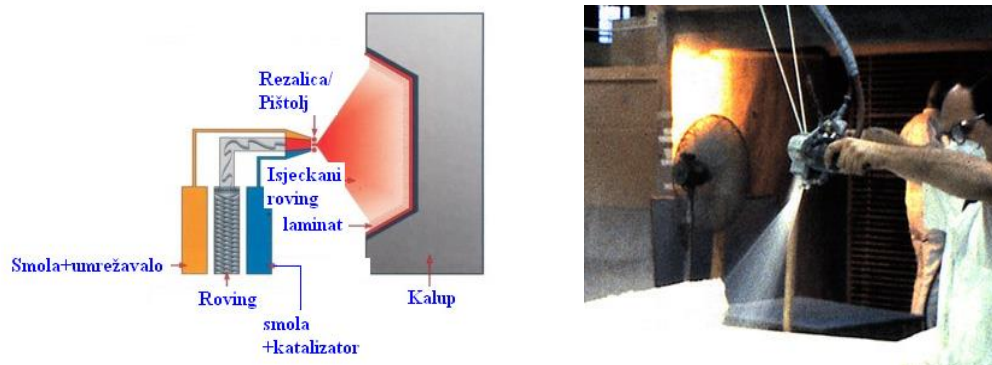


Slika 61. Prikaz laminiranja u autoklavu

9.1.2. Nanašanje pomoću spreja (eng. spray-up)

Postupak izrade laminata pomoću spreja prikazan je na slici 62, smola se nalazi u dva spremnika u jednom je smola pomiješana s umreživalom, a u drugom s katalizatorom. Ove dvije smjese prskaju se odvojeno pomoću dvostrukog pištolja, a istovremeno se prska i

isjeckano roving vlakno (filament), te se komponente spoje i očvršćuju na površini kalupa. Uklopljeni zrak istiskuje se valjkom.

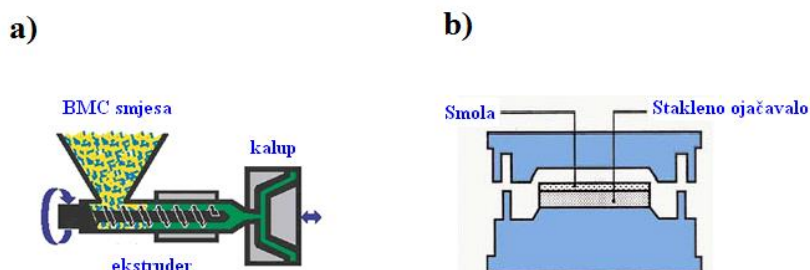


Slika 62. Prikaz izrade laminata pomoću spreja

9.2. Postupci prešanja za izradu staklom ojačanih plastomera i duromera

9.2.1. Prešanje vlaknastih preprega BMC (eng. Bulk Molding Compound)

BMC postupak spada u visokotlačne postupke praoblikovanja duromernih kompozita. BMC smjesa sastoji se od nezasićene poliesterske smole, 15-25% staklenih vlakana, 40% mineralnih praškastih punila, očvršćivala, katalizatora, maziva i ugušćivala. Mješanje BMC smjese vrši se injekcijskim ili izravnim prešanjem. Pri injekcijskom prešanju (slika 63a)) smjesa BMC-a stavlja se u rotirajući lijevak i pomoću pužnog vijka ekstrudera doprema u cilindar iz cilindra se pužnim vijkom smjesa transportira i ubrizgava u kalupnu šupljinu. Pri transportu smjese pužni vijci sjeckaju staklena vlakna. Kod izravnog prešanja (slika 63b)) BMC smjesa stavlja se u donji dio kalupa i zatvori se s gornjim dijelom kalupa, dolazi do istiskivanja zraka nakon čega slijedi umreživanje kod temperature od 80 do 120 °C.

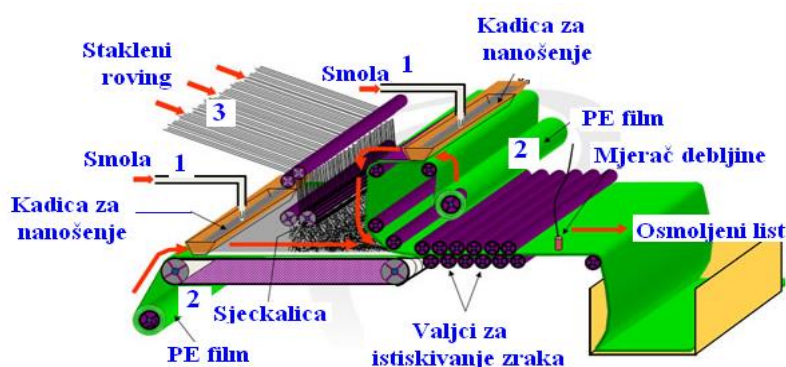


Slika 63. BMC postupak izrade vlaknastih preprega

9.3. Prešanje pločastih preprega

9.3.1. SMC postupak (eng. sheet molding compound) (osmoljeni mat)

Kod SMC postupka (slika 64) na donji i gornji film PE nanosi se smola koja se ravnomjerno raspoređuje na film, paralelno se nanosi sjeckani roving na donji film, dolazi do preklapanja donjeg i gornjeg filma između kojih se nalazi stakleno vlakno (sendvič) debljina osmoljenog lista iznosi 2 do 3 mm. Pomoću valjaka se istiskuje zrak uklopljen između smjese smola/vlakno. Osmoljeni list se namata na valjak i dalje ide u komoru za umreživanje gdje se procesom umreživanja očvršćuje.

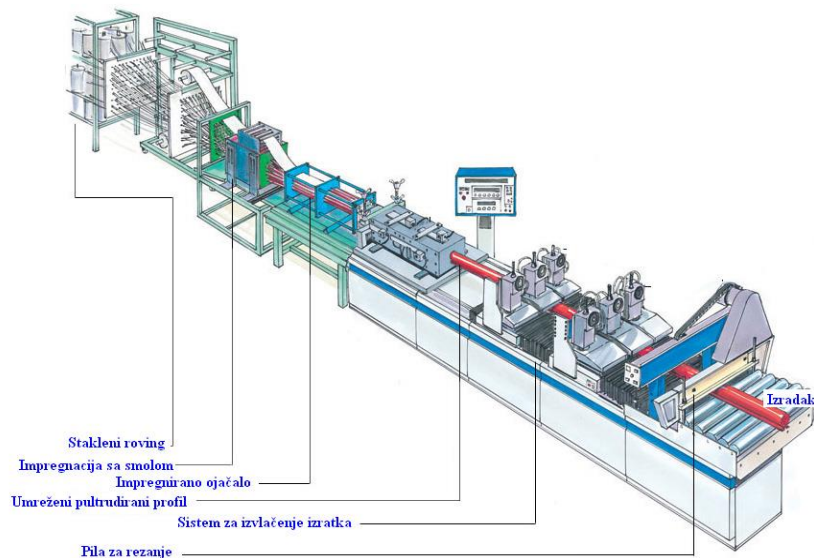


Slika 64. SMC postupak izrade vlaknastih preprega

9.4. Pultrudiranje

Pultrudiranje je postupak kontinuirane proizvodnje punih ili šupljih beskonačnih ojačanih plastičnih profila provlačenjem smolom impregniranoga struka ili staklenih vlakana kroz zagrijanu mlaznicu za praoblikovanje, a potom i kroz zagrijani alat gdje uz polireakciju i umreživanje dolazi do očvršćivanja smole i staklenog rovinga. Postupak se sastoji u tome (slika 65) da stakleni roving prolazi kroz kadu sa smolom gdje se natapa smolom, zatim prolazi kroz mlaznicu za praoblikovanje (oblik odgovarajućeg punog ili šupljeg profila)

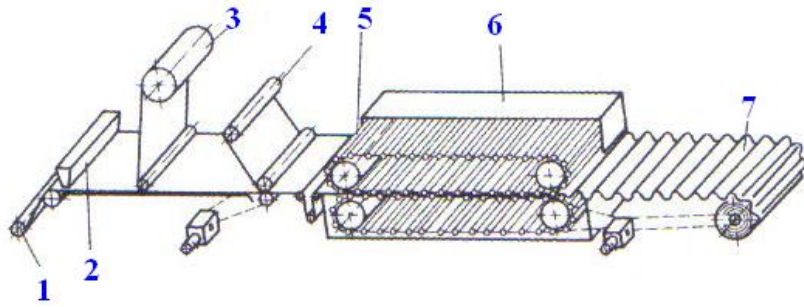
zagrijava se u mlaznici i uz polireakciju i umreživanje očvršćuje. Povlačni valjci izvlače izradak koji se zatim reže na odgovarajuću dužinu.



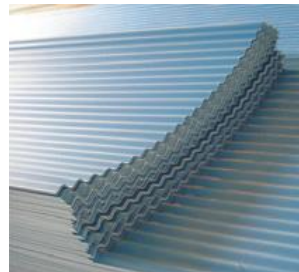
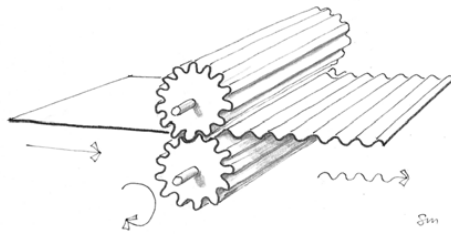
Slika 65. Shematski prikaz postupka pultrudiranja

9.5. Kontinuirano laminiranje

Kontinuirani postupak laminiranja služi za proizvodnju duromernih kompozita odnosno valovitih trakova iz kojih se onda dobivaju valovite ploče. Postupak je prikazan na slici 66 i može se opisati kako slijedi: kod ovog postupka preko valjaka dolazi do odmotavanja donjeg traka iz kade u kojoj se nalazi smola, smola se jednolično nanosi na donji trak na koji se odmatanjem s valjka polaže stakleni mat i na kraju se tako oblikovani sloj prekriva s gornjim trakom. Dobiveni duromerni kompozit prolazi kroz valjak na taj način dolazi do istiskivanja uklopljenog zraka i dalje se odvodi do posebnog uređaj za stvaranje valovitog profila, valoviti profil prolazi kroz peć za očvršćivanje gdje dolazi do polireakcije i umreživanja odnosno očvršćivanja valovite ploče. Ojačana valovita ploča namata se na valjak ili se reže na odgovarajuću duljinu ovisno o vrsti primjene (npr. pokrivanje krovova). Uređaj za stvaranje valovitog profila (ploče) sastoji se od dva nazubljena valjka koji su raspoređeni naizmjenično u dvije različite ravnine (Slika 67).



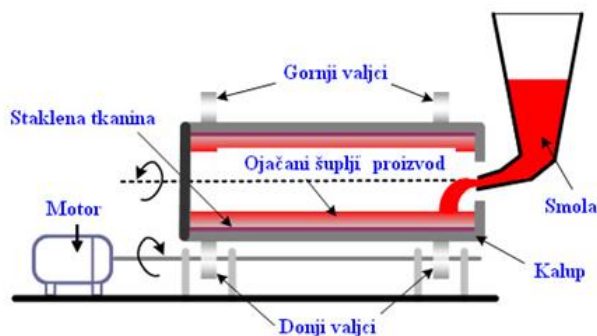
Slika 66. Proizvodnja valovite ploče; 1. odmotavanje donjeg traka, 2. kutija sa smolom, 3. odmotavanje staklenog mata, 4. odmotavanje gornjeg traka, 5. uređaj za praoblikovanje valovitih ploča, 6. peć za očvršćivanje, 7. ojačani valoviti trak



Slika 67. Prikaz uređaja za stvaranje valovitog profila i valoviti profil

9.6. Centrifugalno kalupljenje- rotacijski lijev

Postupkom centrifugalnog kalupljenja odnosno rotacijskog lijevanja dobivaju se cilindrični šuplji proizvodi kao što su ojačane cijevi. Kako je prikazano na slici 68 najprije se u cilindrični kalup ulaže stakleni mat na koji se izlijeva smola. Nakon toga dolazi do okretanja kalupa i djelovanjem centrifugalne sile smola prodire do stjenki kalupa i na taj način natapa stakleni mat. Stakleni mat i smola se uz polireakciju umrežuju i na taj način dolazi do njihovog očvršćavanja u šuplji proizvod cilindričnog oblika.



Slika 68. Prikaz centrifugalnog kalupljenja

10. Šupljikavi proizvodi

Polimerni materijali se obzirom na strukturu (presjek) mogu podijeliti na masivne (kompaktne) i šupljikave (proizvodi s ćelijastom strukturom). Proizvodi sa šupljikavom strukturom mogu biti pjenasti (struktura saća ili ćelija) ili mogu imati jednu šupljinu.

Ćelije su ispunjene zrakom ili nekim drugim plinom, a mogu biti otvorene ili zatvorene i različitih veličina. U šupljikave proizvode dodaje se i pjeneći agens (pjenilo) koje se dodaje u reakcijsku smjesu pri lančanoj polimerizaciji ili tijekom postupka praoblikovanja. Čvrsta pjenila otpuštaju plin (CO_2) pri temperaturi prerade.

Plinovito pjenilo (CO_2 ili N) upuhuju se pod tlakom u rastaljeni materijal i na taj način dolazi do stvaranja ćelija. O samoj strukturi ćelija ovisi gustoća šupljikavih proizvoda (pjena). Zbog niske gustoće šupljikavi (pjenasti) proizvodi lagani su materijali i zbog svoje ćelijaste strukture imaju dobra izolacijska svojstva.

Šupljikavi (pjenasti) proizvodi mogu se s obzirom na stupanj krutosti podijeliti na :

- a) krute pjene koje se odlikuju velikom gustoćom, imaju manje ćelije (manje zraka) zbog takve strukture imaju slabu toplinsku vodljivost, ali su dobri izolatori zvuka;
- b) integralne (savitljive) pjene dobivaju se postupkom kalupljenja, ćelije se ne vide prostim okom, u njima se nalazi više zraka, ćelije su zatvorene, a na površini je fina opna. Integralne pjene imaju veliku elastičnost i
- c) meke pjene (spužve) kod kojih imamo puno ćelija ispunjenih zrakom, na površini su otvorene, imaju najmanju gustoću i najveću elastičnost. Elastičnost kod ova tri navedena šupljikava proizvoda ide kako slijedi: $c > b > a$.

U proizvodnji šupljikavih proizvoda koriste seslijedeće skupine polimera: *duromeri*, *elastomeri* (PUR, epoksidi, FF, prirodni i sintetski kaučuk, *plastomeri* (PS, PP, PE, PVC). Od pjenastih proizvoda najvažniji su PUR i PS (EPS).

10.1. Postupci proizvodnje pjenastih proizvoda

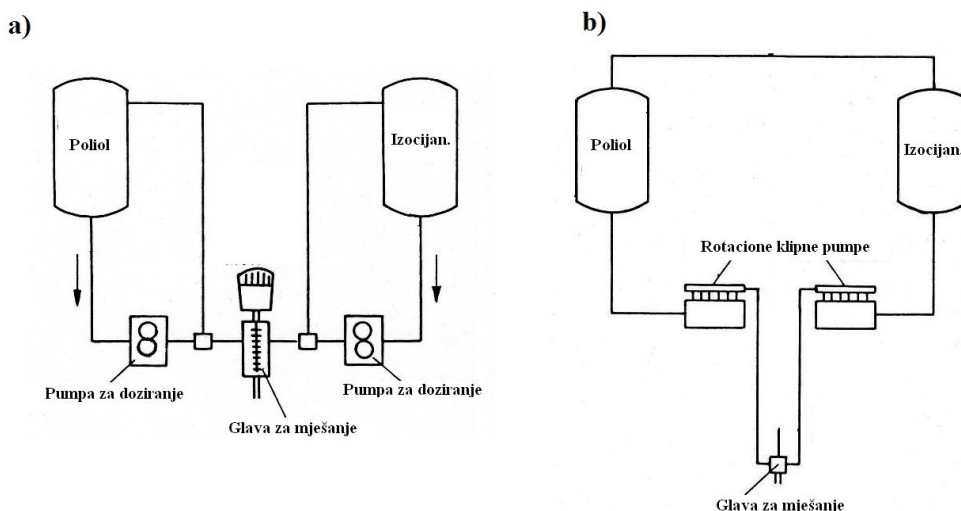
Pjenasti proizvodi dvofazni su sustavi koji se sastoje od polimera (kontinuirana faza) i zraka (diskontinuirana faza). Čvrstoća pjenastih proizvoda pada povećanjem udjela plina u ćelijama.

10.1.1. Prešanje integralnih pjenastih otpresaka

Za proizvodnju integralnih pjenastih otpresaka najviše se koristi poliuretani (PU). Poliuretani su blok kopolimer koji u svojoj strukturi sadrži meke (fleksibilne) segmente i tvrde (krute) segmente. Tvrđi segmenti se sastoje od diizocijanata i diola ili diamina male molekulske mase kao produživača lanca i djeluju kao umreženje za fleksibilni meki segment. Mekci segmenti su visokomolekulski polieter ili poliester polioli, koji značajno utječu na elastičnu prirodu poliuretana (fleksibilnost) kao i na svojstva na niskim temperaturama, uslijed niske temperature staklastog prijelaza (staklišta). Staklišta mekih segmenata je vrlo nisko (ispod sobne temperature) i općenito su meki segmenti amorfni ili imaju nisku točku taljenja. PU se dobivaju:

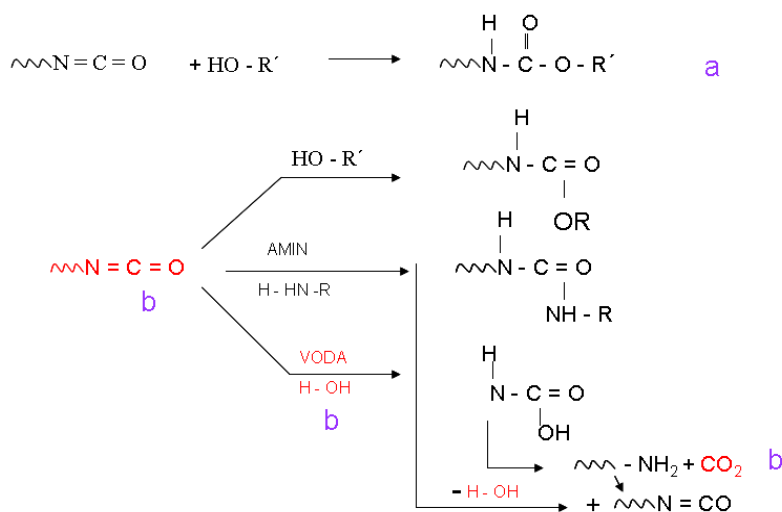
- a) Predpolimernim postupkom koji se zasniva se na stupnjevitijoj reakciji kopolimerizacije
- b) Jednokratnim (one –shot) postupkom kod kojeg se u sintezu istovremeno dodaju polioli, diizocijanati i produživači lanca.

Zamješavanje komponenti za PUR pjene prije ispjenjavanja u bloku vrši se u jednostavnim niskotlačnim i visokotlačnim strojevima , razlika u ova dva stroja je u tome što se kod niskotlačnog stroja (slika 69 a)) polioli i izocijanatna komponenta doziraju u miješalicu gdje se vrši njihovo miješanje dok kod visokotlačnog postupka ne treba miješalica jer se miješanje vrši rotacionim pumpama (slika 69 b)).

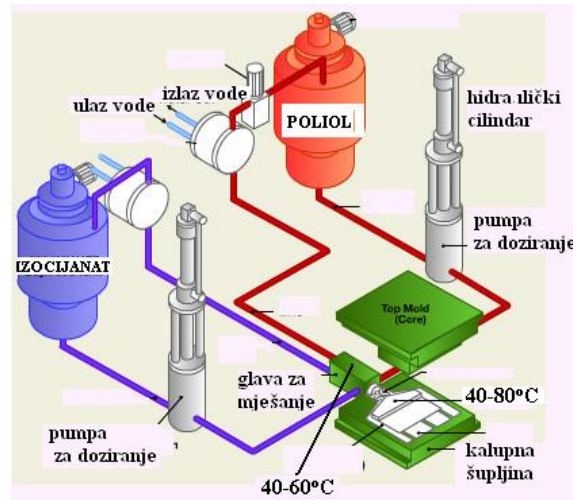


Slika 69. Shematski prikaz niskotlačnog (a) i visokotlačnog (b) stroja za zamješavanje sirovina za PUR pjene prije ispušavanja u bloku

Proizvodnja PU integralnih pjena vrši se niskotlačnim postupkom reakcijskog injekcijskog prešanja (eng. Reaction Injection Moulding, RIM). Kod RIM postupka (slika 70) u spremnicima se nalaze osnovne komponente poliol i izocijanat, RIM postupak počinje doziranjem odgovarajućeg udjela poliola i izocijanata pumpama za doziranje u komoru za smješavanje. Nakon smješavanja osnovnih komponenti i ostalih dodataka (umreživala, produživači lanca, pjenila, stabilizatori pjene) pri temperaturi od 40-60°C ova smjesa se niskotlačno ubrizgava (100-200 bar) iz komore za miješanje u temperiranu kalupnu šupljinu u kojoj je temperatura od 40-80°C. U kalupnoj šupljini dolazi do reakcije poliadicije, umreživanja i pjenjenja, do pjenjenja dolazi reakcijom vode s izocijanatnom skupinom ($N=C=O$) pri čemu nastaje CO_2 koji nadimlje pjenu i stvara celularnu strukturu:



gdje je a) PUR , b) reakcije nastajanja plinovitog produkta za pjenjenje



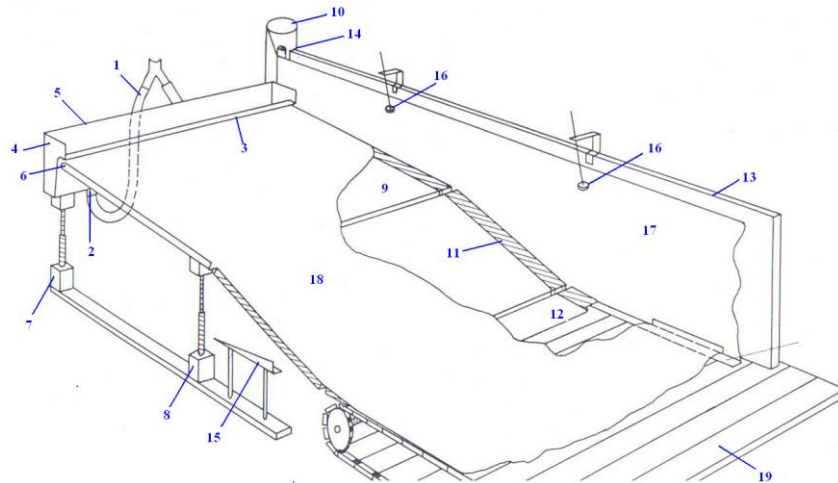
Slika 70. Shematski prikaz postrojenja za reakcijsko injekcijsko prešanje, RIM

10.1.2. Postupci dobivanja mekih PUR pjena u obliku bloka

Meke PUR pjene imaju izdržljivost na temperaturama od -40 do 100°C, koriste se za zvučnu i toplinsku izolaciju, a proizvode se ispenjavanjem u bloku na temperaturi od 20-50°C u vremenu od 15 min. Razlikuju se dva osnovna postupka: planiblok i Maxfoam postupak.

10.1.2.1. Planiblok postupak

Planiblok postupak prikazan je na slici 71 i može se objasniti na slijedeći način, u metalno korito dodaje se PUR masa iz miješalice dolazi do reakcije poliadicije, izocijanat reagira s vodom, nastaje CO₂ koji nadima masu koja se preko ruba korita prelijeva na ploču za izlivanje na kojoj se nalazi papirnata podloga, kao i na bočnim stranama ploče da ne dođe do lijepljenja pjene. Masa se na ploči dalje nadima djelovanjem CO₂ te nastaju veliki i visoki blokovi koji se transportiraju do pile i režu na odgovarajuću dimenziju. Proces je jako egzoterman, a blokovi se hlade samo okolnim zrakom tako da kad se površina bloka ohladi unutrašnjost je još uvijek topla, reakcija ne ide odmah do kraja pa treba čekati najmanje 24h da se završi-zato se blokovi ne mogu odmah skladištiti jer može doći do njihovog samozapaljenja.



Slika 71. Planiblok postupak: 1.Fleksibilno crijevo za izlivanje poliuretanske mase; 2. Ulaz u korita; 3.Korito za izlivanje poliuretanske mase; 4. Bočna strana korita; 5. Zadnja strana korita; 6. Ivica ploče za izlivanje; 7.Nosač za podešavanje visine korita; 8. Nosač za podešavanje nagiba ploče za izlivanje; 9. Izljevna ploča;10. Bočni papir; 11. traka za brtvljenje; 12. Klizna ploča; 13. Bočni zid; 14. Ulazni valjak za bočni papir; 15. stanica za namotavanje papira; 16. Nosač za odmotavanje papirnate podloge; 17. Bočni papir; 18. Donji papir-papirnata podloga ; 19. transporter

10.1.2.2. Maxfoam postupak

Kod Maxfoam postupka (slika 72) sastojci PUR smjese u mješalici se pretvaraju u reakcijsku smjesu koja se nanosi na nosač s transporterom na kojem se nalazi PE film , pjenila su plinovita, nastala tijekom prerade, djelovanjem kemijskih reakcija dolazi do ekspanzije smjese u obliku bloka I rasta pjene do visine koja se određuje sastavom komponenata. Transporterom se blokovi pjena prenose na skladištenje, pri čemu se hlade, a prije skladištenja blokovi se izrezuju na manje blokove.



Slika 72. Shematski prikaz MAXFOAM postupka

10.2. *Proizvodnja ekspandiranog polistirena*

Proizvodnja ekspandiranog polistirena teče u sljedećim stupnjevima prerade:

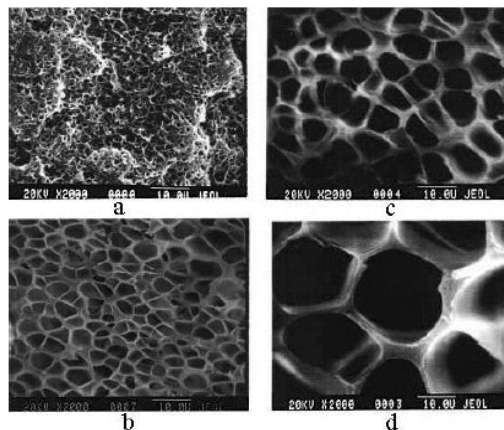
1. Predekspanzija
2. Kondicioniranje (predekspanzirane sirovine)
3. Ekspanzija

10.2.1 *Predekspanzija*

Pod predekspanzijom se podrazumijeva omekšavanje sirovine pomoću topline te napuhavanje kroz ekspanziju pogonskog sredstva pomoću vodene pare kao nositelja topline pri temperaturi 80 – 110 °C. Volumen zrna se poveća otprilike pedeset puta (Slika 73 i 74). Nasipna gustoća na koju se predekspanzira kreće se od 12 – 30 kg/m³. Sirovina ekspandirajućeg polistirena pužnim se transportom dovodi u kontinuirani predekspander gdje se djelovanjem pare predekspanzira povećavajući volumen zrna 50-60 puta ovisno o željenoj nasipnoj gustoći (slika 73 i 75). Para i sirovina kontinuirano se dovode u blizini dna dok predekspanzirani materijal u kontinuiranoj struji napušta spremnik predekspandera i ulazi u sušionik koji je priključen na predekspander.



Slika 73. Zrna ekspandiranog polistirena nakon predekspanzije i kondicioniranja (prije ekspanzije u blokove)

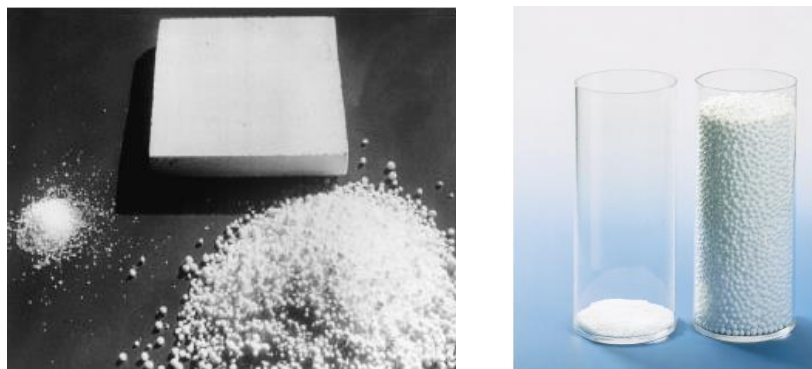


Slika 74. Utjecaj temperature na strukturu pjenećeg polistirena: a) 40°C, b) 80°C, c) 100°C i d) 120°C

Sušenje ekspandiranog polistirena

Vlažna predeksandirana zrna napuštajući predekspander ulaze u sušionik s fluidiziranim slojem gdje se suše da bi se stabilizirala i bila pogodna za daljnju preradu. U sušioniku se predeksandirana zrna suše u struji zraka koji puše odozdo te se prije pneumatskog transporta cijevima u silose rashlađivanjem stabiliziraju.

Predeksandirana zrna polistirena lako apsorbiraju zrak i nakon sušenja su manje osjetljiva na oštećenja za vrijeme transporta. Na kraju sušionika uzima se uzorak u posudu volumena 5 dm³ koji se važe da bi se odredila nasipna gustoća sušenih zrna. Ako je nasipna gustoća veća ili manja od željene mijenjanjem procesnih parametara predekspandera dobiva se željena nasipna gustoća.



Slika 75. Primjer sirovine ekspandirajućeg polistirena prije i nakon predekspanzije

Parametri sušenja

Zrak koji se dovodi ventilatorom na temperaturi 20-30°C koristi se za sušenje predeksandiranih zrna polistirena. Ako je brzina protoka zraka i temperatura konstantna konačna vlaga preostala u zrnima nakon sušenja u sušioniku s fluidiziranim slojem ovisi o sljedećim parametrima:

1. Početnom sadržaju vlage

Ekspandirana zrna imaju nakon izlaska predekspandera sadržaj vlage oko 2-5 %. U posebnim slučajevima kod startanja proizvodnje dok se ne ustale procesni uvjeti vlažnost može biti i do 10%.

2. Prosječnom vremenu zadržavanja

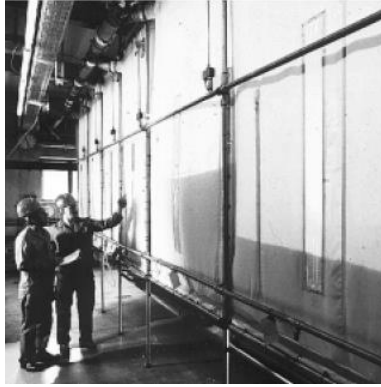
Nasipna gustoća predekspandiranih zrna se smanjuje sušenjem u fluidiziranom sloju, zato je važno uzorak za mjerenje nasipne gustoće uzimati na izlazu zrna iz sušionika uvijek na istom mjestu. Nasipna gustoća posušenih zrna je oko 1 kg/m^3 manja od vlažnih zrna na izlazu iz predekspandera u rasponu predekspandiranja sirovine na nasipne gustoće $15\text{-}30 \text{ kg/m}^3$ i nema veze s kasnijim pneumatskim transportom posušenih zrna cjevovodima u silose od platna gdje se zrna dalje stabiliziraju.

10.2.2. Kondicioniranje i stabilizacija

Nakon sušionika stabilizirana zrna pneumatskim transportom kroz cjevovode transportiraju se u ozračene silose gdje se kondicioniraju (Slika 76). Za vrijeme kondicioniranja odvijaju se sljedeći procesi:

1. Zrak prodire u staničnu membranu čestica zrna, pri tome one postaju mehanički stabilne
2. Vlažnost odlazi u atmosferu
3. Preostalo pogonsko sredstvo difundira (time se smanjuje na mjeru potrebnu za daljnju preradu)

Vrijeme međusklađštenja potrebno za izjednačavanje tlaka ovisi o veličini čestica pjenaste tvari, nasipnoj gustoći i temperaturi međusklađštenje. Za nasipne gustoće $15 - 30 \text{ kg/m}^3$ nužno je pridržavati se vremena međusklađštenja od minimalno 12 – 24 sati. Nakon tog vremena završeno je stanično primanje zraka. Za postizanje nižih nasipnih gustoća potrebno je više stupnjeva predekspanzije ($12 - 16 \text{ kg/m}^3$), tj. dvije predekspanzije. Pri višestrukom predekspandiranju polistirena može se nakon prvog stupnja računati s vremenom međusklađštenja od 4 – 8 sati, nakon drugog predekspandiranja 12 – 24 sata.



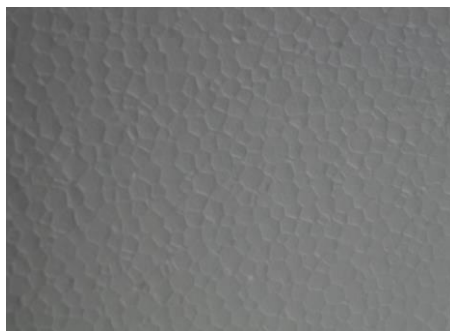
Slika 76. Kondicioniranje ekspaniranog polistirena u platnenim silosima (BASF Technical Information)

10.2.3. Ekspanzija

Nakon kondicioniranja predekspanirane sirovine od 12 – 24 sata zrna se prerađuju u blok formi u kompaktne blokove. Konvencionalni proces blokekspanzije:

1. Punjenje zagrijane blokforme sa napuhnutim i kondicioniranim zrnima polistirena (FILLING)
2. Izvlačenje zraka nakon punjenja blok forme
3. Uparavanje s dvije bočne strane putem preostalih parnih komora u vakuum(Venting 1)
4. Uparavanja s prednje (vrata blok forme) i zadnje strane (Venting 2)
5. Prebacivanje na uparavanje sa svih strana nakon ispiranja (Autlocave sec)
6. Održavanje parnog tlaka
7. Opuštanje parnih komora
8. Smanjenje tlaka u svježe napuhnutom bloku difundiranjem preostalog pogonskog sredstva pentana i vodene pare putem parnih komora uz otvorene odvode kondenzata (povrat kondenzata)(Vacuum delay)
9. Vađenje bloka pomoću uređaja za izbacivanje.

Proizvedeni blokovi skladište se na skladištu određeno vrijeme najmanje 48 sati, tako da se blokovi ohlade i stabiliziraju (Slika 77). Skladištenje se obavlja u dobro prozračenim prostorima. Nakon stabilizacije blokovi se režu na rezalici pomoću vrućih žica na ploče određenih dimenzija .



Slika 77. Struktura EPS bloka nakon procesa ekspanzije

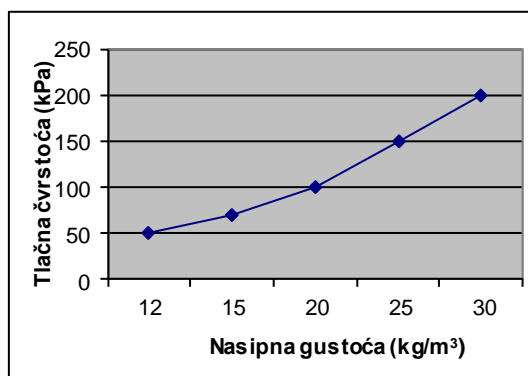
10.3. Karakterizacija ekspaniranog PS

10.3.1. Tlačna čvrstoća

Tlačna čvrstoća najvažnije je mehaničko svojstvo ekspaniranog polistirena. Prvenstveno ovisi o nasipnoj gustoći, što je manja nasipna gustoća manja je i tlačna čvrstoća (Slika 78). Drugi čimbenici koji utječu na tlačnu čvrstoću su: oblik zrna, temperatura, starost ekspaniranog materijala, količina regenerata. Granulacija sirovine i veličina zrna ne utječu znatnije na tlačnu čvrstoću.

Budući da vrijednosti tlačne čvrstoće testnih uzoraka ovise o njihovim dimenzijama i temperaturi, uvjeti kondicioniranja uzoraka moraju biti standardizirani.

Za materijale kao što je ekspanirani polistiren koji prikazuje plastičnu i elastičnu deformaciju, naprezanje raste s pritiskom. Ako se tlačna čvrstoća ekspaniranog polistirena mjeri na duže vrijeme, nađeno je da je ovisna o vremenu. Svježe proizveden ekspanirani polistiren manje se opire tlačnoj sili nego kondicionirani materijal. Usporedni brzi porast u tvrdoći prvih dana nakon ekspanzije proizlazi iz difuzije zraka u zrna ekspaniranog polistirena usljed pada tlaka kada je stiropor svježe ekspaniran. Postepen rast tvrdoće može se povezati s gubitkom preostalog napuhavajućeg plina pentana.



Slika 78. Ovisnost tlačne čvrstoće kod 10% stišljivosti o nasipnoj gustoći

Ispitivanje tlačne čvrstoće prikazano je na slici 79.



Slika 79. Ispitivanje tlačne čvrstoće EPS

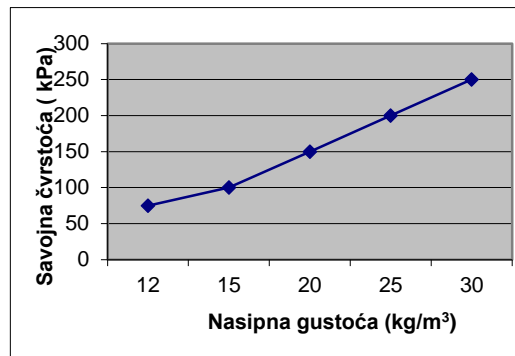
10.3.2. Vlačna čvrstoća

Iako na vlačnu čvrstoću najviše utječu procesni uvjeti (druge su savojna čvrstoća i čvrstoća na smik), glavne vrijednosti rastu linearno s povećanjem nasipne gustoće.

Vlačna čvrstoća je ovisna o jačini i stupnju sljepljenosti ekspanziranih zrna. Vlačna čvrstoća je mehaničko svojstvo koje je najvažnije kod ploča od ekspanziranog polistirena bez regenerata koje se koriste za izolaciju vanjskih zidova tj. fasada.

10.3.3. Savojna čvrstoća

Savojna čvrstoća isto raste linearno s gustoćom, stvarni progib kod pucanja pada s nasipnom gustoćom i isto je smanjen s smanjenjem sljepljivosti – materijal postaje više krtiji tj. lomljiviji. Savojna čvrstoća ovisi o nasipnoj gustoći, procesnim uvjetima, količini regenerata, sljepljenosti zrna itd.



Slika 80. Ovisnost savojne čvrstoće o nasipnoj gustoći.

Ispitivanje savojne čvrstoće prikazano je na slici 81.



Slika 81. Ispitivanje savojne čvrstoće EPS

10.3.4. Absorpcija vode

Iako ekspanzirani polistiren može apsorbirati određenu količinu vode ako je uronjen duže vrijeme, nije higroskopan. Bilo koja absorbirana količina vode nema nikakvog utjecaja na mehanička svojstva na koja isto tako ne utječe vlažnost zraka. Kako su stjenke zrna nepropusne za vodu, voda može penetrirati jedino kroz uske kanale između sljepljenih zrna ekspanziranog polistirena. To znači da upijena količina vode ovisi o nasipnoj gustoći (manja nasipna gustoća veće je upijanje vode) kako je sirovina ekspanziranog polistirena prerađena, o

procesnim parametrima za vrijeme ekspanzije, količini regenerata i ponašanju sirovine tijekom predekspanzije.

10.3.5. Difuzija vodene pare

Suprotno od vode vodena para koja je prisutna u zraku kao vlažnost, može, kod dane temperature razlike, polako difundirati u ekspanzirani polistiren gdje se sakuplja (kondenzira) kao voda hlađenjem. Različiti materijali imaju različite stupnjeve otpora difuziji vodene pare. Otpor je rezultat debljine brane i faktora otpora paropropusnosti. Faktor otpora paropropusnosti je broj koji specificira koliko je puta veći otpor strukture materijala u usporedbi s slojem zraka iste debljine. Ekspanzirani polistiren ima faktor paropropusnosti (μ) od 20-100 ovisno o nasipnoj gustoći.

Ekspanzirani polistiren je donekle paropropusan. Protok je s strane s većim parcijalnim tlakom vodene pare (često toplija strana) prema strani s manjim. Paropropusnost je važno svojstvo kod ugradbe ekspanziranog polistirena za toplinsku izolaciju vanjskih zidova fasada.

Kratice i nazivi polimera

ABS-akrilonitril/butadien/stiren

COC-cikloolefinski kopolimer

HDPE-polietilen visoke gustoće

LCP-kapljeviti kristalni plastomeri

LDPE-polietilen niske gustoće

PA 6-poliamid na osnovi kaprolaktama

PA 6,6-poliamid na osnovi heksametilendiamin adipinske kiseline

PAI-poli(amid-imid)

PBI-poli(benzimidazol)

PBT-poli(butilen-tereftalat)

PC-polikarbonat

PEEK-poli(eter-eter-keton)

PEI-poli(eter-imid)

PESU-poli(eter-sulfon)

PET-poli(etilen-tereftalat)

PE UHMW-polietilen vrlo visoke molekulske mase

PEX-umreženi polietilen

PI-poliimid

PMMA-poli(metil-metakrilat)

POM-poli(oksimetilen)

PP-polipropilen

PPA-poliftalamid

PPC-poliftalat karbonat

PPO-poli(fenilen-oksidi)

PPS-poli(fenilen-sulfid)

PPSU-poli(fenilen-sulfon)

PS-polistiren

PSU-polisulfon

PUR-poliuretan

PVC-poli(vinilklorid)

PVDC-poli(viniliden-klorid)

SAN-stiren/akrilonitril

SRP-polisulfidni kaučuk

TPO-olefinski elastoplastomer

TPV-elastoplastomer na osnovi umreženog kaučuka

XLPE-umreživi polietilen

Literatura

1. R. G. Griskey, Polymer Process Engineering, Chapman & Hall, New York, 1995.
2. T. A. Osswald and G. Menges, Materials Science of Polymers for Engineers, Carl Hauser Verlag, Munchen, 1995.
3. J. Frados, Plastic Engineering Handbook, VNR, New York, 1976.
4. A. A. Collyer and L. A. Utracki, Polymer Rheology and Processing, Chapman & Hall, Hampshire, 1990.
5. I. Čatić, Proizvodnja polimernih tvorevina, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006.