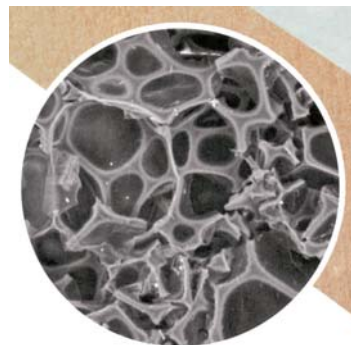


mase smole. S time povezano otpuštanje kiselih komponenti može dovesti do stvaranja točkastih pukotina na stijenkama cijevi i kroz njih do prodora vode u mrežu. Kako su tako nastali gubici mali, izlazeća voda može dovesti do daljnjeg zasićenja na granici cjevovod/pjena mnogo prije negoli voda počne istjecati. Neka mjerenja uvedena su kako bi se smanjio taj utjecaj, kao što je uključivanje prevlaka od natrijeva silikata u provrte na instalacijama. No to ima samo ograničen utjecaj i zaštita će popustiti kako se nastavlja sakupljanje vlage. Iako su pjene koje sadržavaju i natrijev silikat već u primjeni, one tek trebaju dokazati svoju učinkovitost.

Struktura ćelija

Fenolne krute pjene sastoje se od otvorenih i zatvorenih ćelija (slika 2). Budući da se voda sakuplja u otvorenim ćelijama, pjene za izolaciju moraju imati udio zatvorenih ćelija veći od 90 % prema *BSEN 13166:2008*. U fenolnim smolama s otvorenim ćelijama (dobar primjer je zelena pjena kojom se koriste cvjećari) velika sposobnost upijanja vlage još raste s povišenjem temperature. U izolacijskim pločama zamijećen je udio apsorbirane vlage od 24 % uz kontrolirane uvjete topline od 70 °C i vlažnosti od 90 % relativne vlage. To je važno pri projektiranju izolacijskih sustava; ako bi pjena mogla apsorbirati vlagu, treba uzeti u obzir povećanje mase pjene kako bi se smanjio rizik od degradacijskih procesa. Rezanje ploča uzrokuje povećan broj otvorenih ćelija na ravni rezanja, pa je potrebno minimirati rezanje radi smanjenja apsorpcije vlage. Struktura ćelija može

se odrediti primjenom pretražnoga elektronskog mikroskopa, SEM, iako se pukotine u pjeni, koje također pomažu apsorpciju vode, mogu katkad vidjeti i golim okom.



SLIKA 2 – Ćelijasta struktura fenolne pjene snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom

Ako dobavljač izolacije ne može jamčiti prikladnost predložene kombinacije materijala za određenu primjenu, potrebno je istražiti literaturu i analizirati materijale radi dobivanja uvida u njihovu kompatibilnost. Sva ispitivanja trebaju uzeti u obzir i okolinu u kojoj će materijali djelovati, posebno naprezanja pri servisiranju i ekstremne vrijednosti temperature i vlažnosti.

Poliimidni aerogelovi

Privedio: Vedran POLJAK, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Polyimide aerogels

A new class of polymer aerogels is being developed. More than 500 times stronger than conventional silica aerogels, organic, cross-linked polyimide aerogels represent flexible, durable, non-soluble, high modulus, super insulating materials that are stable up to 600°C. They are primarily intended for use as thermal insulators in harsh space environment. Because of their many novel properties usage on Earth is restricted only by human imagination.

Uvod

Kad se danas spomene aerogel, većinom se misli na anorganski SiO₂ aerogel, što je isto kao i kad se rabi izraz plastika misleći na polietilen, iako ima i drugih vrsta plastike (polipropilen, polistiren, poliakrilati...). Tako postoje i druge vrste aerogelova, najlakših materijala na svijetu. To su npr. metalni oksidni aerogelovi (TiO₂, Fe₂O₃, oksidi lantanida i aktinida), ugljični, bakreni i zlatni aerogel, u novije vrijeme aerografen, koji je vrlo zanimljiv za skladištenje električne energije, te razni organski polimerni aerogelovi. Aerogelovi se dobivaju ekstrakcijom kapljevite komponente gela, najčešće superkritičnim sušenjem. Pritom se ne narušava struktura gela i ujedno nastaje porozni materijal s udjelom zraka većim od 85 %.¹ Naime, struktura gela je dvofazna i sastoji se od čvrste trodimenzionalne mreže nastale spajanjem čestica, koja u sebi sadržava uklopljenu kapljevину. Ekstrakcijom kapljevine u umreženu strukturu umjesto nje ulazi zrak koji čini aerogelove najboljim izolatorima na svijetu (slika 1) jer su dva od tri procesa prijenosa topline, kondukcija i konvekcija, smanjeni gotovo na nulu. Iako anorganski aerogelovi posjeduju impresivna svojstva poput najmanje toplinske provodnosti, $\kappa = 0,016 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, i najniže

gustoće za krutinu, $\rho = 0,0011 \text{ g/cm}^3$, najveće specifične površine monolita, SSA = 3200 m²/kg, najmanje dielektrične konstante čvrstih materijala i najmanje brzine zvuka kroz krutinu, a ovisno o gustoći mogu izdržati i do 2 000 puta veću težinu od sebe samih, mane su im da su kruti, pucanjem stvaraju puno prašine i nepostojani su na neka otapala.² Tako SiO₂ aerogel dobiven superkritičnim sušenjem s CO₂ ima hidrofilnu površinu na koju se veže voda koja hidrolizira Si atome i vodi do otapanja aerogela te se stoga površina mora modificirati. Uz to je nepostojan na jake baze, kao i SiO₂ u masi. Organskim polimernim aerogelovima topivost u vodi pak ovisi o polarosti komponenata od kojih su napravljeni. Organski polimerni aerogelovi najčešće su hidrofobni i postojani su na širok raspon otapala, pogotovo na anorganske kiseline i baze, dok zbog svoje umrežene strukture tek ograničeno bubre u nekim otapalima.

Organski polimerni aerogelovi

Prvi aerogel rezultat je oklade dvaju znanstvenika da će osušiti želatinu bez narušavanja njezine strukture. To je 1931. za rukom pošlo američkom kemijskom inženjeru Samuelu Kistleru.³ Kako je želatina građena od heteropolisaharida pektina, prvi je aerogel bio organski polimer. Iako su poznati još od tridesetih godina 20. stoljeća, organskim polimernim aerogelovima nije se pridavala važnost do 1980., kad je u nacionalnom laboratoriju *Lawrence Livermore* započela sinteza organskih aerogelova od fenolnih smola. Rick Pekala i Joe Satcher sintetizirali su prvi resorcinol-formaldehidni organski aerogel, istog sastava kao fenol-formaldehid, poznatiji pod nazivom *bakelit*, koji se, kako je njegov izumitelj Baekeland sam rekao, radio za 1 000 namjena zbog svoje odlične toplinske stabilnosti, dobrih mehaničkih i izolacijskih svojstava.^{4,5} Drugi poznati organski polimerni aerogelovi su fenol-formaldehidni, melamin-formaldehidni, krezol-formaldehidni, fenol-furfuril-alkoholni, poliakrilamidni, poliakri-

lonitrilni, poliakrilatni i policijanuratni.⁴ Organski polimerni aerogelovi niske gustoće, $\rho < 0,020 \text{ g/cm}^3$, vrlo se lako i nepovratno deformiraju pod pritiskom, dok su oni s gustoćom višom od $0,5 \text{ g/cm}^3$ prilično čvrsti. Do danas, međutim, nije pronađen materijal koji bi imao nisku gustoću, dobra mehanička svojstva i još k tome bio fleksibilan.



SLIKA 1 – Zaštitna cvijeta od Bunsenova plamena SiO_2 aerogelom²

Poliimidni aerogel

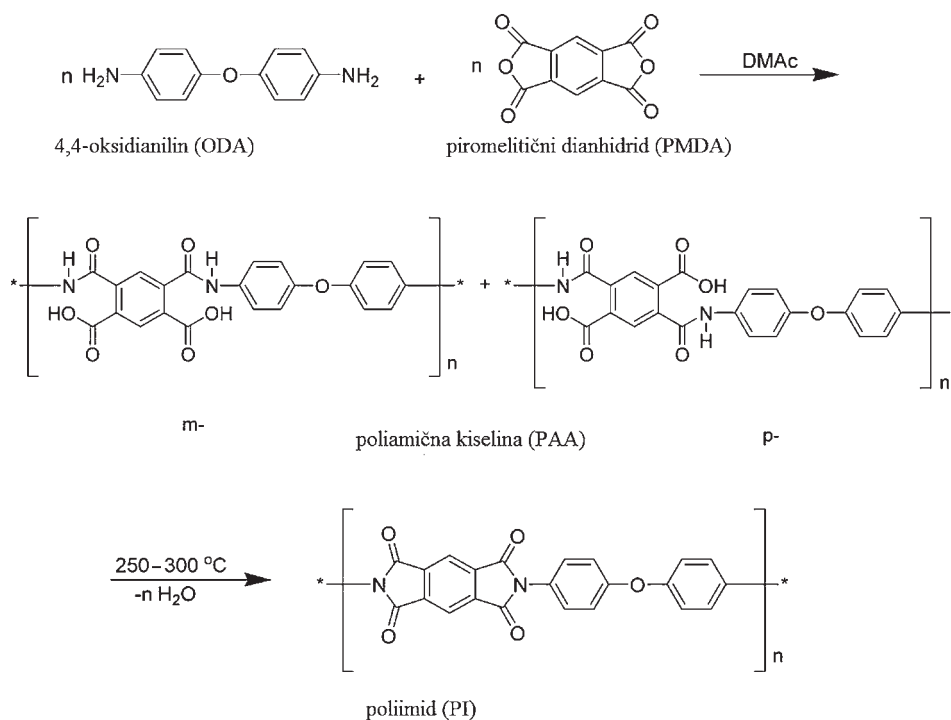
Da bi se zadržala niska gustoća i toplinska vodljivost, a poboljšala mehanička svojstva anorganskih aerogelova, pribjegli se razvoju kompozita načinjenih od anorganskih aerogelova ojačanih slojem organskog polimera. Na površinu anorganskog kostura taloži se monomer koji zatim polimerizacijom daje organsku polimernu fazu. Takvi kompoziti proizveli su se kemijskim naparivanjem (CVD), što je veoma skup i dugotrajan proces. Dobiven je kompozitni materijal poboljšanih svojstava, no zbog niskog tališta tako taloženih polimera kompoziti se ne mogu primjenjivati iznad $200 \text{ }^\circ\text{C}$, dok su mehanička svojstva poput modula rasteznosti tek neznatno poboljšana.⁶ Za izradu astronautskih izolacijskih odijela, koja su izložena deformacijama, poželjniji su žilaviji i fleksibilniji aerogelovi. Poliimidi su se zbog svoje velike toplinske postojanosti već upotrebljavali

kao matrica za vlaknima ojačane kompozite pa se došlo na ideju da se od njih načine aerogelovi. Poliimidni gel nastao povezivanjem linearnih lanaca poliimida slabim fizikalnim vezama pokazivao je narušavanje strukture i skupljanje do 40 % prilikom superkritičnog sušenja, čime se povisuje gustoća materijala te on gubi izolacijska svojstva.³ Tako dobiveni poliimidni aerogel imao je svojstva slična onima SiO_2 aerogela ojačanog organskim polimerom.

Sinteza poliimidnog aerogela

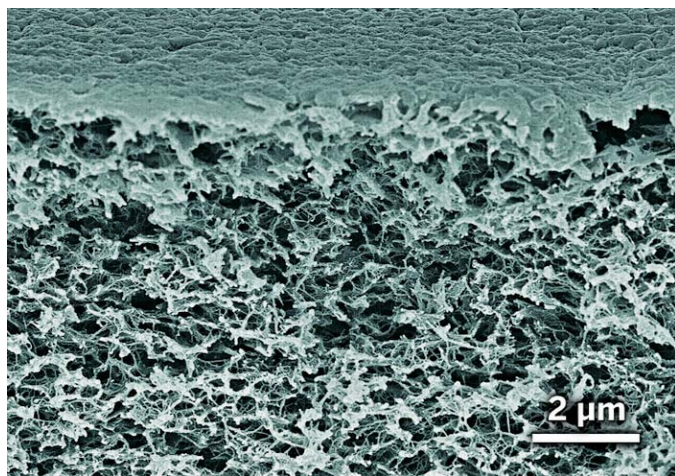
Pokušano je mnogo varijacija sinteze poliimidnog aerogela dodatkom raznih aditiva, no svojstva i dalje nisu bila zadovoljavajuća. Godine 2012. u istraživačkom centru *NASA Glenn* razvijena je nova vrsta mehanički jačih, fleksibilnih polimernih aerogelova. Linearne poliimidne molekule povezane su u trodimenzionalni polimer prenosnim komponentama koje su se s poliimidnim lancima vezale kovalentnim vezama. Postoje dva glavna postupka sinteze poliimida: dvostupanjski proces pri sobnoj temperaturi i jednostupanjski proces polimerizacije pri temperaturama od 180 do $220 \text{ }^\circ\text{C}$.

Prvi korak u dvostupanjskom procesu, prikazanom na slici 2, reakcija je dianhidrida i diamina u dipolarnom otapalu poput N,N-dimetilformamida ili N-metilpirolidinona, pri čemu nastaje intermedijer poliamična kiselina, nukleofilnim napadom aminoskupine na karbonilni ugljik u anhidridnoj skupini. Nastajanje poliamične kiseline je egzoterman proces, a na brzinu reakcije mnogo više utječe promjena strukture diamina nego promjena strukture dianhidrida. Drugi je korak ciklizacija ili imidizacija, koja može biti toplinska ili kemijska. Toplinska imidizacija upotrebljava se kada se želi proizvesti film. U njoj se otopina poliamične kiseline s triaminom nanosi u tankom sloju na nosač, koji se zatim drži određeno vrijeme pri temperaturi od 100 do $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Kemijska imidizacija pogodnija je ako se želi proizvesti deblji poliimidni proizvod. Tada materijal nastaje geliranjem, tj. reakcijom poliamične kiseline s triaminom, pri čemu nastaje poliimid koji nije topiv u imidizacijskoj smjesi te se precipitirane čestice spajaju u trodimenzionalnu mrežu zarobljujući kapljevину unutar formiranoga gela.



SLIKA 2 – Reakcijski mehanizam nastajanja poliimida⁷

Jednostupanjski proces uključuje zagrijavanje smjese monomera i otapala na temperature oko 180 – 220 °C. Proces imidizacije pri tim je temperaturama znatno brži te voda nastala reakcijom diamina i dianhidrida istodobno isparava. Poliamidna kiselina u tim se uvjetima također može brzo raspasti na diamin i dianhidrid. Stoga se, da bi se dobila trodimenzionalna mreža, dodaju pogodni triamini koji su ujedno prenosne komponente i katalizatori reakcije nastajanja poliimida. Visokotemperaturna polimerizacija često se vodi u prisutnosti kinolina, triamina, alkalijskih metala i cinkovih soli karboksilnih kiselina kao katalizatora, posebice u slučaju nereaktivnih dianhidrida i diamina. Posebnost je jednostupanjskog procesa ta da tako nastaje materijal većeg stupnja kristaličnosti nego u dvostupanjskom procesu.^{8,9} Kao prenosne komponente upotrebljavaju se aromatski triamini, poput okta(aminofenil)silsekskvioksana (OAPS) i 1,3,5-triaminofenoksibenzena.¹⁰ Superkričnim sušenjem gela s CO₂ dobiva se poliimidni aerogel gustoće niže od 0,14 g/cm³ i s 90 % poroznosti (slika 3).³



SLIKA 3 – Mikrograf strukture poliimidnog aerogela s prosječkom promjera pora od 10 nm

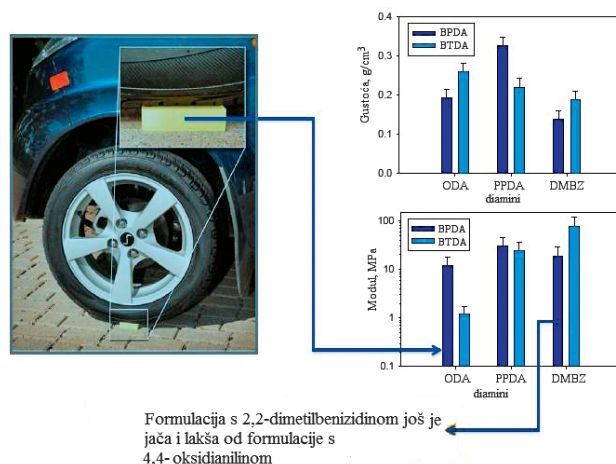
Postoje razne kombinacije različitih diamina i dianhidrida, različitih duljina oligomera kojima se dobivaju poliimidni aerogelovi različitih svojstava. Poliimidi dobiveni od 2,2-dimetilbenzidina kao diamina najmanje se skupljaju i imaju najvišu tlačnu čvrstoću. Poliimidi dobiveni od 4,4-oksidianilina ili 2,2-dimetilbenzidina mogu biti proizvedeni u obliku tankih fleksibilnih filmova.¹⁰ O diaminu ovisi i skupljanje materijala. Ako se u reakciji s okta(aminofenil)silsekskvioksanom koristi krući *p*-fenilendiamin umjesto fleksibilnijeg 4,4-oksidianilina, smanjuje se skupljanje gela tijekom sušenja. Također, ako se pola 4,4-oksidianilina u reakciji zamijeni dimetilbenzidinom, to utječe na porast postojanosti aerogela na vlagu uz zadržavanje savitljivosti filma.¹¹

Svojstva poliimidnih aerogelova

Nova vrsta poliimidnih aerogelova ima odlična mehanička svojstva (slika 4). Uspoređujući SiO₂ aerogel i poliimidni aerogel slične gustoće, poliimidni aerogel podnosi 500 puta veće rastezno i tlačno naprezanje.

Uz već spomenuta mehanička svojstva, poliimidni aerogelovi imaju nižu toplinsku provodnost, $\kappa = 14 - 20 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, što znači da su 2 – 10 puta bolji izolatori od organskih polimernih pjena u atmosferskim uvjetima, a do 30 puta u vakuumu. S gustoćom od 0,08 do 0,2 g/cm³ i specifičnom površinom 500 m²/g poliimidni aerogelovi usporedivi su sa SiO₂ aerogelovima.¹² Imaju široku primjenjivost zbog toga što su fleksibilni, imaju odlična mehanička svojstva i toplinsku postojanost. Poliimidni aerogelovi mogu biti u stalnoj upotrebi pri temperaturama 250 – 300 °C, dok im razgradnja počinje tek u rasponu 450 – 610 °C, ovisno o upotrijebljenom diaminu. Toplinski najpostojaniji poliimidni aerogel kojemu degradacija

počinje pri oko 600 °C dobiva se reakcijom *p*-fenilendiamina s različitim dianhidridima. Tanki filmovi aerogela su fleksibilni i preklopivi (slika 5), mogu se oblikovati u bilo koji oblik, oporavljaju se bez nastanka pukotina. Ne trebaju biti prekriveni zaštitnim slojem jer ne proizvode prašinu kao ostali aerogelovi.



SLIKA 4 – Prikaz mehaničkih svojstava i gustoće poliimidnih aerogelova ovisno o upotrijebljenom diaminu¹²



SLIKA 5 – Savitljivi list poliimidnog aerogela¹

Upotreba

Poliimidni aerogelovi mogu se koristiti za izradu hladnjaka s tanjim i lakšim dijelovima, za izolaciju zgrada, cijevi, bojlera.³ Proizvodit će se izolirani kontejneri za transport temperaturno osjetljivih biomedicinskih i farmaceutskih proizvoda, bit će materijal pogodan za prigušenje vibracija. Istraživanja pokazuju da bi mogao biti pogodan materijal i za zaštitu od balističkih udara.¹³ Zbog niske dielektrične konstante moguća mu je primjena u elektronici. NASA je materijal razvila radi izrade svemirskih odijela za Mars. Za razliku od Mjeseca, Mars ima atmosferu pa standardna svemirska odijela s metaliziranim slojevima koji reflektiraju toplinsko zračenje ne bi zaustavila prijenos topline.⁹ Druga upotreba za svemirska istraživanja bit će izrada toplinskih štitova koji štite svemirske letjelice prilikom ulaska u atmosferu planeta od visokih temperatura nastalih trenjem.¹⁴ Tko zna, možda ćemo jednom i lijevati u krevet u superizolirajućim poliimidnim pidžamama i tako se približiti dječjim snovima u kojima kao astronauti istražujemo svemirska prostranstva.

KORIŠTENA LITERATURA

1. *A tougher aerogel*, www.rdmag.com/award-winners/2012/08/tougher-aerogel
2. *What is Aerogel?*, www.aerogel.org/?p=3
3. Dodson, B.: *Flexible, high-strength polymer aerogels deliver "super-insulation" properties*, www.gizmag.com/polymer-aerogel-stronger-flexible-nasa/23955/

4. *Organic and Carbon Aerogels*, www.aerogel.org/?p=71
5. *Bakelite*, en.wikipedia.org/wiki/Bakelite
6. *Mechanically Strong, Flexible Polyimide Aerogels*, technology.grc.nasa.gov/featured-tech/aerogels.shtml
7. Georgiev, A., Dimov, D., Spassova, E., Assa, J., Dineff, P., Danev, G.: *Chemical and Physical Properties of Polyimides: Biomedical and Engineering Applications*, u: *High Performance Polymers - Polyimides Based - From Chemistry to Applications* (urednik Abadie, M. J. M.), InTech, 2012., str. 65-84.
8. Kotera, M., Nishino, T., Nakamae, K.: *Imidization processes of aromatic polyimide by temperature modulated DSC*, *Polymer*, 41(2000)10, 3615-3619.
9. Ratta, V.: *Crystallization, Morphology, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides*, doktorska disertacija, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999.
10. Wolf, L. K.: *Polymer Aerogels Provide Insulation For Earth And Space*, *Chemical & Engineering News*, 90(2012)38, 30-31.
11. Guo, H., Meador, M. A. B., McCorkle, L., Quade, D. J., Guo, J., Hamilton, B., Cakmak, M.: *Tailoring Properties of Cross-Linked Polyimide Aerogels for Better Moisture Resistance, Flexibility, and Strength*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(2012)10, 5422-5429.
12. *Mechanically Strong, Flexible Polyimide Aerogels*, NASA Glenn Research Center, technology.grc.nasa.gov/featured-tech/Polyimide-Aerogel-Spec-Sheet-10162012.pdf
13. Meador, M. A. B., Malow, E. J., Silva, R., Wright, S., Quade, D., Vivod, S. L., Guo, H., Guo, J., Cakmak, M.: *Mechanically Strong, Flexible Polyimide Aerogels Cross-Linked with Aromatic Triamine*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(2012)2, 536-544.
14. Woods, T.: *Aerogels: Thinner, Lighter, Stronger*, www.nasa.gov/topics/technology/features/aerogels.html

Nobelova nagrada za kemiju za 2013. godinu*

Ovogodišnji dobitnici Nobelove nagrade za kemiju su Martin Karplus, Michael Levitt i Arieh Warshel. Nagrađeni su za razvoj višeskalnog modela za kompleksne kemijske sustave.

Nekoć su kemičari kreirali modele molekula s pomoću plastičnih loptica i štapića, a danas se modeliranje provodi računalom. Godine 1970. Martin Karplus, Michael Levitt i Arieh Warshel postavili su temelje za moćne programe koji se koriste za razumijevanje i predviđanje kemijskih procesa.

Martin Karplus rođen je 1930. u Beču (ima američko i austrijsko državljanstvo). Doktorirao je 1953. na *Kalifornijskom tehničkom sveučilištu* (e. *Californian Institute of Technology*) u SAD-u.

Michael Levitt rođen je u Pretoriji, u Južnoj Africi, također ima dvojno državljanstvo, američko i britansko. Doktorirao je 1971. na *Sveučilištu Cambridge* u Velikoj Britaniji.

Arieh Warshel rođen je u kibucu Sde-Nahum, u Izraelu. Ima dvojno, američko i izraelsko državljanstvo. Doktorirao je 1969. na *Weitzmannovu institutu za znanost* u Rehovotu, u Izraelu. Profesor je na *Sveučilištu Južne Kalifornije* u Los Angelesu, SAD.

Računalni modeli koji odražavaju stvarni život osnova su većine postignutih napredaka u kemiji. Kemijske reakcije odvijaju se često brzinom svjetlosti. U djeliću milisekunde elektroni *skaču* s jednog atoma na drugi. Klasični kemičari teško su se nosili s time jer je često nemoguće eksperi-

mentalno pratiti svaki korak kemijskog procesa. Računalnim metodama, koje su sada nagrađene *Nobelovom nagradom za kemiju*, znanstvenici su prepustili računalima da otkriju kemijske procese poput katalitičkog pročišćavanja ispušnih dimova ili fotosinteze u zelenom lišću.

Rad ovogodišnjih nobelovaca prijeloman je utoliko što je omogućio usporedno primjenu klasične njutnovske i fundamentalno različite kvantne fizike. Ranije su se kemičari morali odlučiti za jednu od te dvije osnovne grane fizike. Klasična fizika omogućavala je jednostavno računanje i bila je primjenjiva na modelima velikih molekula, ali nije nudila način simuliranja kemijskih reakcija. Zbog toga su se kemičari koristili kvantnom fizikom, koja je, međutim, zahtijevala izuzetnu računalnu snagu za proračune te je stoga bila primjenjiva samo za male molekule. Ovogodišnji laureati uzeli su najbolje iz obje fizike i smislili metode koje ujedinjuju klasičnu i kvantnu fiziku. Tako npr. pri simulaciji procesa kako lijek pogađa ciljanu bjelančevinu u tijelu, računalo provodi kvantni teorijski proračun samo na onim atomima u toj bjelančevini koji su u interakciji s lijekom. Ostatak te velike bjelančevine simuliran je uporabom manje zahtjevne klasične fizike.

Danas je računalo jednako važno u kemiji kao i epruveta. Simulacije su toliko stvarne da predviđaju rezultate tradicionalnih eksperimenata. A to se u velikoj mjeri može zahvaliti ovogodišnjim dobitnicima *Nobelove nagrade za kemiju*.

Đurđica ŠPANIČEK

* www.materialstoday.com/amorphous/news/the-nobel-prize-in-chemistry-2013/

75 godina Perlona – od ženskih čarapa do čvrstih konopa za brodove**

Kemičar Paul Schlack otkrio je 29. siječnja 1938. osnovna načela pravljenja robusnih sintetskih vlakana koja su postala poznata pod imenom *Perlon*. Današnji sljednik prvotne proizvodnje perlonskih vlakana *Lanxess* proizvodi filamente za brodogradnju, agrikulturu, industriju papira i sporta.

I nakon 75 godina *Perlon* se i dalje primjenjuje na različitim područjima. Vlakna su svoje dobro ime stekla najprije u proizvodnji čarapa pedesetih godina prošloga stoljeća. Danas ne krasi više samo ženske noge nego se kao vrlo čvrsto plastično predivo koriste za izradu brodskih konopa, ribarskih mreža, ograda na poljima i konopa u uzgajalištima kamenica.

Nemoguće je zamisliti život bez ovih plastičnih vlakana iznimnih uporabnih svojstava. Poduzeće *Perlon-Monofil*, smješteno u njemačkom gradu

Dormagenu, ima 110 zaposlenika te razvija i proizvodi više od 60 milijuna kilometara monofilamenta godišnje. To je jednako udaljenosti Zemlje od Marsa. Među ostalim monofilamenti se rabe kao industrijska vlakna, za oblaganje strojeva u proizvodnji papira, za izradu rešetaka i žica za povezivanje u vinogradarstvu i voćarstvu te za sportski ribolov.

Brodski konopi

Vlakna su posebno važna u proizvodnji brodskih konopa. Diljem svijeta takvi konopi privezuju tankere i kontejnerske brodove za kopno već više od 50 godina. Svake godine proizvede se oko 27 000 kilometara monofilamenta samo za tu uporabu. Plastični monofilament za tu se namjenu kombinira sa specijalnim vlaknima te se samo u tri pogona, u Njemačkoj, Belgiji i Južnoj Koreji, od njih izrađuju konopi marke *Atlas*. Godišnje se proizvede približno 360 kilometara užadi i kabela širine 20

** lanxess.com/en/corporate/media/press-releases/75-years-of-perlon/