

Zvonimir Janović, Ante Jukić, Elvira Vidović, Ljubica Tomašek
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

Reakcije i procesi usmjerenih radikalnih polimerizacija

ISSN: 0351-1871

UDK: 678.08:66.095.26

Autorski pregled / Authors review

Primljeno / Received: 21. 9. 2004.

Prihvaćeno / Accepted: 10. 1. 2005.

Sažetak

Prikazani su reakcijski mehanizmi usmjerenih / živućih slobodno-radikalnih polimerizacija, njihove najznačajnije prednosti i nedostaci, te ograničenja pojedinih procesa, kao i mogućnosti primjene. Posebice su opisane reakcije i procesi polimerizacije vinilnih monomera inicirani difunkcijskim peroksidnim radikalnim inicijatorima, kao i slobodno radikalnih živućih polimerizacija iniciranih iniferterima, nitroksilnim i azoalilnim radikalnim kompleksima, polimerizacija uz povrativi prijenos lančane reakcije iniciranih prijenosnim di- i tri-tio radikalnim vrstama te polimerizacija uz prijenos atoma s alkil-halogenidnim inicirajućim sustavima uz katalizatore na temelju kompleksa prijelaznih metala.

Opisani su i vlastiti rezultati istraživanja usmjerenih / živućih radikalnih polimerizacija; homo- i kopolimerizacija stirena, metil-metakrilata, dodecil-metakrilata i oktadecil-metakrilata uz difunkcijski inicijator 1,1-di(terc-butilperoksi)cikloheksan, nitroksidni inicijator (TEMPO) i kompleksne bakrove katalizatore.

KLJUČNE RIJEČI:

usmjerene živuće radikalne polimerizacije
difunkcijski radikalni inicijatori
polimerizacija iniferterima
polimerizacija nitroksidnim kompleksima (NMP)
polimerizacija prijenosom atoma (ATRP)
polimerizacija povrativim prijenosom lančane reakcije (RAFT)

KEY WORDS:

controlled / living radical polymerization
bifunctional radical initiators
iniferter polymerization
nitroxide-mediated polymerization (NMP)
atom transfer radical polymerization (ATRP)
reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)
polymerization

Reactions and processes in controlled radical polymerizations

Summary

The paper discusses the reaction mechanisms of controlled / living free radical polymerizations, their advantages and disadvantages, as well as limitations and possible application of appropriate processes. Specifically, the reactions and processes initiated by bifunctional peroxide radical initiators, iniferters, azoalyl and nitroxide radical complexes (stable free radical polymerizations, nitroxide-mediated polymerization), transferable di- and tri-thioesters

radical species (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization), as well as by catalyst based on alkyl halides and transition metal complexes (atom transfer radical polymerization) are described.

Furthermore, the authors' results of controlled / living free radical polymerizations are described, including homo- and co-polymerization of styrene, methyl methacrylate, dodecyl methacrylate and octadecyl methacrylate using bifunctional peroxide initiator 1,1-bi(tert-butylperoxy)cyclohexane, nitroxide-initiator (TEMPO) and copper complex catalysts.

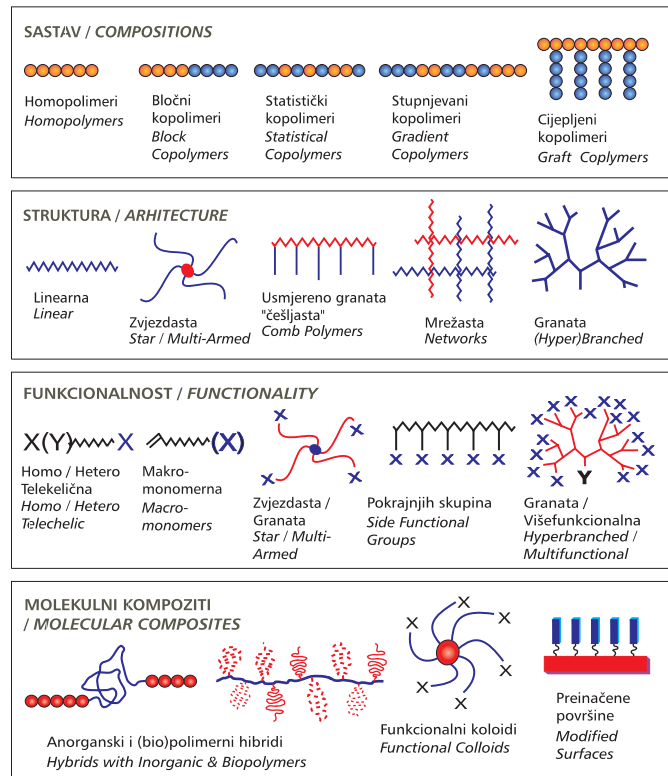
Uvod / Introduction

Reakcije i procesi radikalnih polimerizacija temeljni su i najviše upotrebljavani postupci proizvodnje polimernih materijala. Danas se u svijetu proizvodi više od dvije stotine milijuna tona sintetičkih polimera, a više od 50 % procesima radikalnih polimerizacija.¹⁻³ Te polimerizacije imaju izrazite prednosti prema drugim procesima zbog jednostavnije tehničke provedbe i dobivanja proizvoda uravnoteženih svojstava procesima u masi, otopini kao i vodenoj suspenziji i emulziji. Međutim, s obzirom na mehanizam i kinetiku tih reakcija, nije moguće istodobno postići veliku brzinu i doseg reakcije, zahtjevanu molekulsku masu i usku raspodjelu molekulskih masa nastalog polimera.^{1, 4, 5} Stoga se u novije vrijeme obavljaju vrlo opsežna istraživanja novih vrsta radikalnih polimerizacija, posebice novih inicirajućih sustava kojima se postižu kontrolirane, usmjerene elementarne reakcije polimerizacije, uz nastajanje polimera zahtijevane građe i svojstava.^{3, 6-10}

Novi postupci sinteze polimera, uključivo i velikoga broja kopolimera, pretežito se temelje na tzv. živućim slobodno-radikalnim polimerizacijama (e. *living free radical polymerization*, LFRP), kao i na klasičnim radikalnim polimerizacijama, ali s inicijatorima koji posjeduju dvije funkcijske skupine koji radikalne čestice stvaraju pri različitim temperaturama. Unutar toga područja živućih odnosno pseudo-živućih radikalnih polimerizacija, najdjelotvornijima su se pokazale sljedeće skupine inicirajućih sustava, odnosno reakcije polimerizacije: polimerizacija iniferterima (e. *iniferters radical polymerization*, IRP), nitroksidnim inicijatorima (e. *nitroxide mediated polymerization*, NMP), polimerizacija prijenosom atoma (e. *atom transfer radical polymerization*, ATRP) s inicirajućim sustavima uz katalizatore na temelju kompleksnih spojeva prijelaznih metala, i polimerizacija povrativim prijenosno-lančane reakcije (e. *reversible addition-fragmentation chain transfer*, RAFT) s prijenosnim di- i tri-tio inicirajućim radikalnim vrstama.

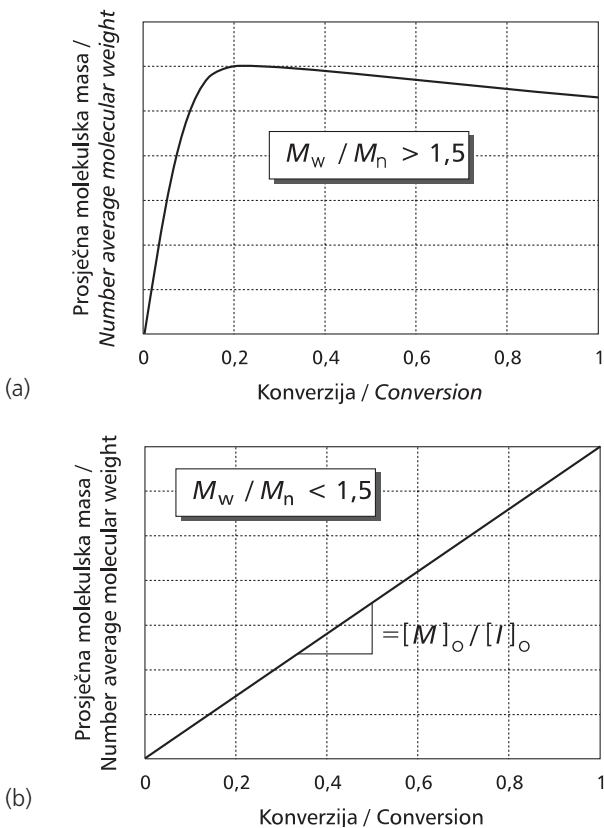
Živuća polimerizacija, bilo ionska ili radikalna, definira se kao polimerizacija koja ne sadrži reakcijske stupnjeve terminacije i prijenosa lančane reakcije, pa do prestanka rasta makromolekula dolazi tek potpunim iscrpljenjem monomera. Temeljni uvjet nastajanja živućih makromolekula je velika reaktivnost inicijatora, tako da je brzina inicijacije mnogo veća od brzine propagacije ($k_i > k_p$), pa je broj nastalih makromolekula jednak broju molekula inicijatora. Tada je prosječan stupanj polimerizacije izravno ovisan o smanjenju molne koncentracije monomera i obrnuto razmjeran

koncentraciji inicijatora. Stoga je osnovna značajka živućih polimerizacija linearna međuovisnost molekulske mase i dosega reakcije (konverzije), jer svi polimerni lanci rastu istom brzinom smanjujući polidisperznost svojstvenu sintetičkim polimerima (slika 1). Također, budući da u tom slučaju krajevi makromolekula još uvijek sadrže aktivna mjesta, naknadno dodavanje monomera iste ili druge vrste dovodi do ponovne propagacije i rasta makromolekula. Takav reakcijski mehanizam u potpunosti omogućuje utjecaj na strukturnu i morfološku građu (ko)polimera pa je na taj način sintetiziran veliki broj blok, cijepljenih, zvjezdastih i granatih polimernih vrsta (slika 2). Tu je vrstu polimerizacije, američki znanstvenik M. Szwarc koji ju je 1959. godine prvi otkrio i opisao, nazvao *živućom* polimerizacijom, budući da u mehanizmu nisu zastupljene ni reakcije terminacije, ni reakcije prijenosa lančane reakcije.¹¹ Za razliku od ionskih polimerizacija, zbog velike sklonosti radikalskih propagirajućih vrsta međusobnoj reakciji, usmjeravanje i podešavanje živućih radikalskih reakcija teže je provedivo. Mehanizam na kojemu se temelje te reakcije uključuje ravnotežu rastućih (propagirajućih) slobodnih radikala i većega broja slabo aktivnih ili *spavajućih* (e. *dormant*) vrsta, koje pri određenim uvjetima postaju aktivne inicirajući reakciju polimerizacije (propagacije). Prevođenjem velikoga dijela reaktivnih u neaktivne ili slabo aktivne, *spavajuće* vrste, koncentracija se slobodnih radikala znatno smanjuje čime se izrazito smanjuju brzine reakcija terminacije i prijenosa lančane reakcije. Stoga se reakcije polimerizacije koje se temelje na opisanome mehanizmu nazivaju i usmjerene / živuće radikalske polimerizacije jer, za razliku od ionskih živućih polimerizacija, prisutne su reakcije prijenosa i terminacije, međutim u mnogo manjem obujmu (slika 3).



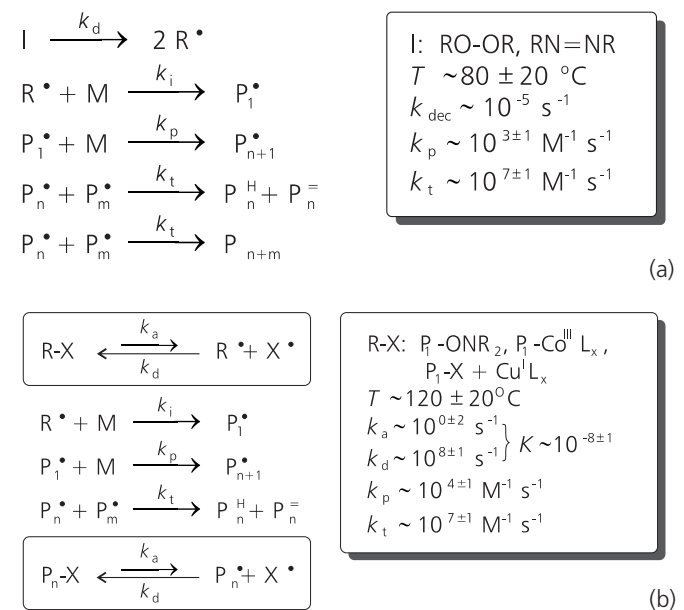
SLIKA 2. Postignuća usmjerenih radikalskih polimerizacija: $DP_n = \Delta[M] / [I]_0$; $200 < M_n < 200\ 000$; $1,04 < M_w / M_n < 1,5$

FIGURE 2. Achievement of controlled radical polymerizations: $DP_n = \Delta[M] / [I]_0$; $200 < M_n < 200\ 000$; $1,04 < M_w / M_n < 1,5$



SLIKA 1. Brojčana prosječna molekulska masa polimera u ovisnosti o konverziji reakcije (a) klasične i (b) usmjerene / živuće slobodno-radikalske polimerizacije

FIGURE 1. The dependence of polymer number average molecular weight on conversion for (a) conventional and (b) controlled / living free radical polymerization



SLIKA 3. Mehanizam i uobičajene vrijednosti konstantâ brzine reakcije klasične (a) i usmjerene / živuće (b) slobodno radikalske polimerizacije

FIGURE 3. Mechanism and common rate constant values of (a) conventional and (b) controlled / living free radical polymerizations

lako se proučavaju samo oko desetak godina, postignut je njihov izrazit razvitak zahvaljujući ponajprije opsežnome istraživačkome radu i razumijevanju mehanizama djelovanja različitih procesa pseudo-živućih slobodno radikalskih polimerizacija. Kao što je već navedeno, prema dosadašnjim spoznajama te se polimerizacije po

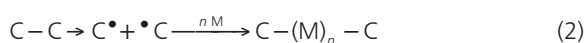
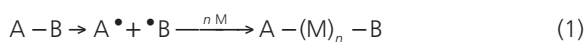
reakcijskome mehanizmu i kemijskim vrstama inicirajućih sustava najčešće razvrstavaju u tri temeljne skupine: polimerizacije inicirane iniferterima i nitroksidima, radikalne polimerizacije uz prijenos atoma i radikalne polimerizacije povrativim prijenosom lančane reakcije.

Uz postignute važne znanstvene rezultate u području živućih radikalnih polimerizacija, velike primjenjske mogućnosti u svrhu dobivanja polimera zahtijevane građe i svojstava pokazali su novi difunkcijski slobodno radikalni inicirajući sustavi.¹²⁻¹⁵ Praktične su prednosti difunkcijskih prema klasičnim peroksidnim ili azo monofunkcijskim inicijatorima mogućnosti nastajanja polimera, kao i kopolimera, vrlo velikih molekularnih masa uske raspodjele, uz veliku brzinu i doseg reakcije većega broja komercijalnih monomera, a također i velika djelotvornost strukturnih promjena u reakcijama cijepljenih kopolimerizacija.

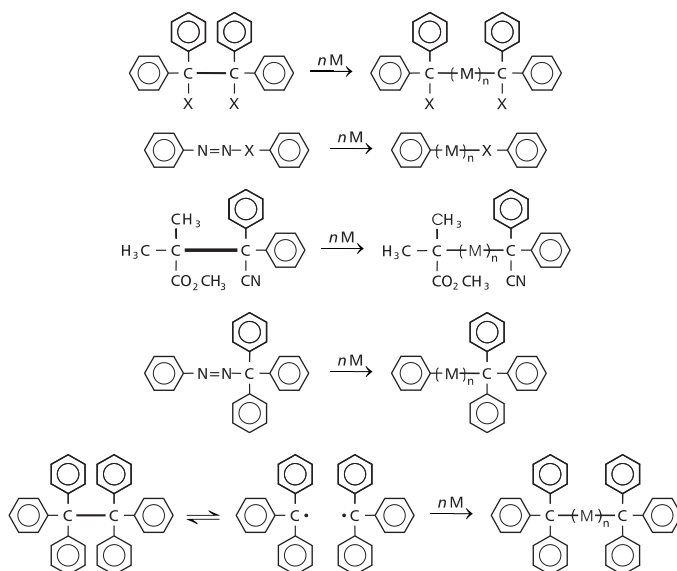
U ovome su radu, opisani reakcijski mehanizmi usmjerenih radikalnih polimerizacija uz raspravu o prednostima i nedostacima, kao i ograničenjima tih procesa u usporedbi s klasičnim postupcima. Uz literaturni su pregled također prikazani i vlastiti rezultati sinteze, prvenstveno živuće radikalne polimerizacije posredstvom nitroksida i uz prijenos atoma, te uz difunkcijske radikalne inicijatore.

Radikalna polimerizacija iniferteriskim inicijatorima / Iniferter radical polymerization

Iniferteri su inicijatori reakcija polimerizacije koje se odvijaju lančanim radikalnim mehanizmom s tim da su značajno zastupljene elementarne reakcije primarne radikalne terminacije i prijenosa na inicijator. Dobili su naziv prema engleskoj složenici *initiator – transfer agent – terminator* (hrv. inicijator – prijenosna vrsta – terminirajuća vrsta).^{3, 16} Dimolekulska terminacija i druge reakcije prijenosa zanemarive su, a polimerizacija se odvija umetanjem molekule monomera u iniferterisku vezu; na taj način na krajevima lanaca polimernih molekula ostaju dva iniferteriska dijela, pa se reakcija propagacije odvija mehanizmom živuće radikalne polimerizacije. S gledišta usmjerenih reakcija polimerizacije iniferteri mogu biti razvrstani u nekoliko podskupina, i to: toplinski ili foto-iniferteri; monomerni, polimerni ili gelni iniferteri; monomerni ili makromerni iniferteri; a zatim u ovisnosti o broju propagirajućih aktivnih centara na monofunkcijske, difunkcijske, trifunkcijske ili višefunkcijske inifertere, i tako dalje. Takva raznovrsnost omogućava sintezu različitih funkcijskih, telekeličnih, blok, cijepljenih, zvjezdastih i umreženih polimera (slika 2). Prema strukturi kemijske veze, iniferteri se dijele na A-B tip i C-C tip, a djeluju prema jednadžbama (1) i (2):



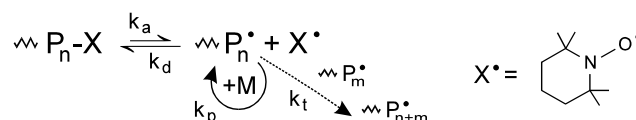
gdje je A reaktivni radikal koji sudjeluje u inicijaciji i zatim propagaciji, i B slabije reaktivan ili nereaktivan radikal koji pretežito sudjeluje u reakciji terminacije. U reakcijama polimerizacije vinilnih monomera najčešće se upotrebljavaju sljedeće vrste iniferter-inicijatora: dimetil 2,3-dicijano-2,3-difenil succinat (DMCPS), dietil 2,3-dicijano-2,3-difenil succinat (DECPS), iodobenzen 1,1-diacetat, zatim skupina fenil-azo spojeva, sulfidi, amini, alkoksimini, halidi, te tioli A-B tipa i peroksidi, disulfidi i tetrafeniletani C-C tipa,³ kao što je to prikazano reakcijskom shemom na slici 4.



SLIKA 4. Mehanizam polimerizacije uz iniferterne inicijatore
FIGURE 4. Mechanism of iniferter polymerization

Radikalna polimerizacija nitroksidnim inicijatorima / Nitroxide-mediated polymerization

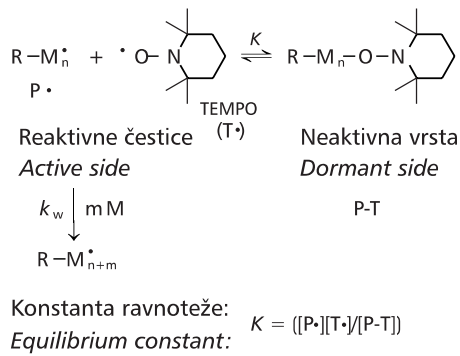
Živuća slobodno-radikalna polimerizacija inicirana nitroksidima (NMP) pripada velikoj skupini lančanih reakcija koji se nazivaju stabilne slobodno radikalne polimerizacije.^{8, 9, 17} Najvažniji je stupanj u reakcijskome mehanizmu reakcija propagirajućega makroradikala (P_n°) sa stabilnim radikalom (X°). Tako nastale slabo aktivne vrste (P_n-X) mogu raspadom ponovno proizvesti slobodne radikalne čestice, pri čemu propagirajući makroradikali P_n° reagiraju s monomerom (M), te nastavljaju reakciju propagacije, prema reakcijskoj shemi prikazanoj na slici 5.



SLIKA 5. Mehanizam živućih radikalnih polimerizacija uz nitroksidne inicijatore

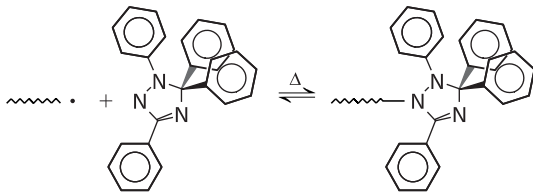
FIGURE 5. Mechanism of nitroxide-mediated polymerization

Najčešće upotrebljavani stabilni slobodni radikali su nitroksil-radikali nastali razgradnjom nitroksidnih spojeva, najčešće 2,2,6,6-tetrametil-piperidinoksila (TEMPO) (slika 6), di-terc-butil nitroksida, N-terc-butil-N-(1-dietilfosono-2,2-dimetilpropil)nitroksida (DEPN)), te 4-metoksi-TEMPO (MOTEMPO), i u zadnje vrijeme triazolil radikalni (slika 7).^{9,18} Premda je NMP jedna od najjednostavnijih reakcija živućih slobodno-radikalnih polimerizacija, ima i brojne nedostatke. Tako, veliki broj vinilnih monomera vrlo slabo ili uopće ne polimerizira tim mehanizmom uslijed velike stabilnosti nastaloga kompleksa propagirajućega i stabilnoga radikala. Također, zbog male brzine reakcije često su potrebne visoke temperature reakcije (preko 100 °C) i velike koncentracije inicijatora i monomera, što ograničava procese polimerizacije samo na proces u masi.



SLIKA 6. Ravnoteža između reaktivnih i stabilne vrste uz TEMPO kao izvor nitroksil proturadikala u reakciji stabilne slobodno-radikalne polimerizacije

FIGURE 6. Equilibrium between the active and dormant species in the presence of TEMPO counter radical in the stable free radical polymerization reaction

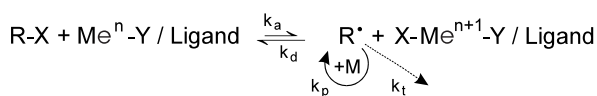


SLIKA 7. Ravnoteža između reaktivnih i stabilne vrste uz triazolinyl proturadikal u reakciji stabilne slobodno-radikalne polimerizacije

FIGURE 7. Equilibrium between the active and dormant species in the presence of triazolinyl counter radical in the stable free radical polymerization reaction

Radikalna polimerizacija uz prijenos atoma / Atom transfer radical polymerization

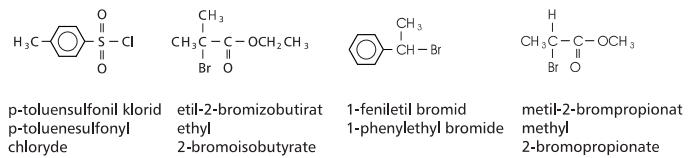
Polimerizacija uz prijenos atoma (ATRP) u prvome stupnju uključuje redukciju inicijatora kompleksom prijelaznoga metala, čime nastaju odgovarajuća inicirajuća radikalna vrsta i metal / halogenidni (MeX) kompleks. Reaktivne radikalne vrste mogu propagirati s molekulama monomera ili oduzimanjem halogenoga atoma metalnome kompleksu stvoriti slabo aktivne halogen-alkilne vrste. Takve se alkilne skupine iznova aktiviraju kompleksom i obavljaju reakciju propagacije^{8, 17, 19} prema mehanizmu prikazanome na slici 8.



SLIKA 8. Mehanizam slobodno radikalne polimerizacije uz prijenos atoma

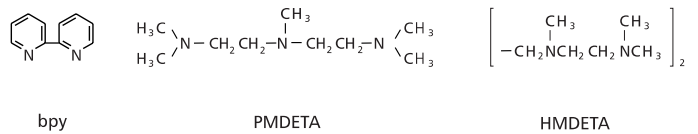
FIGURE 8. Mechanism of atom transfer free radical polymerization

Svojevremeno je ovoj vrsti polimerizacijâ da se uz inicijator R-X, gdje je R po strukturi sličan monomeru (na primjer za metakrilatne monomere to su etil 2-bromopropionat i p-toluensulfonil klorid; za stirenske monomere 1-feniletal bromid; slika 9) upotrebljava katalizator, kompleks prijelaznoga metala, Cu, Ni, Ru ili Rh, gdje su ligandi najčešće 2,2'-dipiridin (bpy), 4,4'-di-5-nonyl-2,2'-dipiridil (dnbpy), tetrametilendiamin (TMEDA), N,N,N',N',N'-penta-metildietilentriamin (PMDETA) i 1,1,4,7,10,10-heksametiltrietil-tetramin (HMDETA) (slika 10).^{8, 19-24}



SLIKA 9. Najčešći inicijatori reakcija polimerizacije uz prijenos atoma (met)akrilatnih i stirenskih monomera

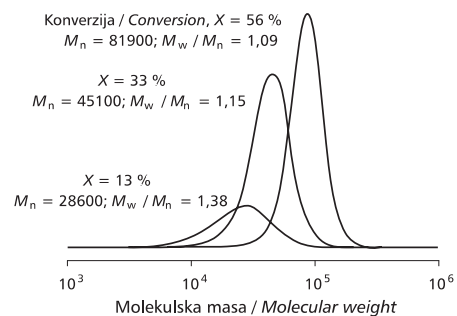
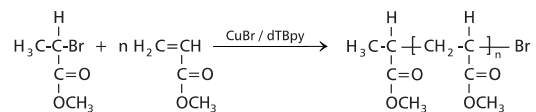
FIGURE 9. Mostly used initiators in the atom transfer free radical polymerizations of (meth)acrylate and styrenic monomers



SLIKA 10. Najčešći ligandi u reakcijama polimerizacije uz prijenos atoma

FIGURE 10. Mostly used ligands in the atom transfer free radical polymerizations

Kako je ATRP kontrolirana / živuća radikalna polimerizacija, molekulska masa nastalih polimera izravno je razmjerna omjeru koncentracijâ monomera i inicijatora, $DP_n = [M] / [I]_0$, pri čemu se postiže vrlo mala polidisperznost ($M_w / M_n < 1,3$) (slika 11).^{8, 19-25} U zadnje vrijeme tom je metodom sintetiziran veliki broj novih polimernih materijala odnosno kopolimernih vrsta: statističkih, alternirajućih, bločnih i cijepljenih; molekulske građe koja uključuje linearne, slabo i jako granate te zvjezdaste i druge strukture.^{17, 26-29}



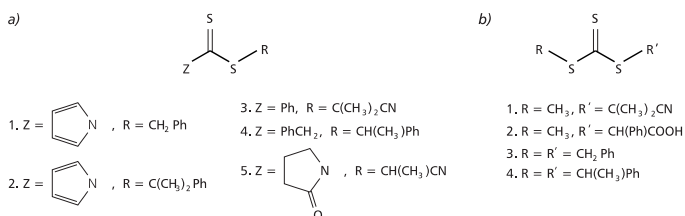
SLIKA 11. Slobodno-radikalna polimerizacija uz prijenos atoma (ATRP) metil-akrilata: reakcijska jednadžba i ovisnost molekulske mase i indeksa polidisperznosti o konverziji

FIGURE 11. Atom transfer free radical polymerization of methyl methacrylate monomer: reaction equation and the dependence of molecular weight and polydispersity index on conversion

Polimerizacije uz prijenos atoma nisu selektivne i mogu inicirati reakciju polimerizacije velikoga broja monomera uz blage reakcijske uvjete pa se mogu provoditi i pri sobnoj temperaturi, uz prisutnost kisika i drugih uobičajenih inhibitora reakcije.^{30, 31} Također, lako se može preinačiti reaktivne alkil-halogene krajnje skupine sa SN_1 , SN_2 , ili radikalnim kemijskim mehanizmima. Međutim, veliki nedostatak sustava ATRP inicijacije nužna je upotreba katalizatora s prijelaznim metalom koji se nakon polimerizacije mora ukloniti, pa današnja istraživanja uključuju izdvajanje i ponovnu uporabu ATRP katalizatora kao i razvatak novih katalizatorskih sustava koji omogućuju polimerizaciju većega broja monomernih vrsta.

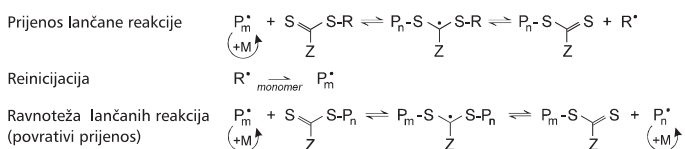
Radikalna polimerizacija uz povrativi prijenos lančane reakcije / Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization

Živučie radikalne polimerizacije inicirane povrativim prijenosom lančane reakcije (adicija-fragmentacija) (RAFT) uključuje spojeve, obično ditio- ili tritio-derivate (slika 12), koji reagiraju s propagacijskom vrstom dajući slabo aktivni međuprodukt.^{8, 17, 32} Kao što je prikazano na slici 13, ditio-spojevi mogu otpustiti alkilnu skupinu s jednoga od sumporovih atoma koja zatim reagira s prisutnim monomerom. Najveća je prednost sustavâ RAFT što mogu reagirati s velikim brojem monomera, uključivo gotovo sve monomere podložne klasičnoj radikalnoj polimerizaciji, a procesi polimerizacije mogu se provoditi u masi, otopini, emulziji i mikroemulzijama. Međutim, nedostatak im je što su ditio krajnje skupine polimernoga lanca otrovne, daju obojene proizvode i neugodnoga su mirisa. Također, provedba RAFT-ne polimerizacije često zahtijeva skupe i teško dostupne kemijske spojeve.



SLIKA 12. Najčešći ditio (a) i tritio (b) spojevi upotrebljavani u reakcijama polimerizacije uz povrativi prijenos lančane reakcije

FIGURE 12. Dithio (a) and trithio (b) chain transfer agents mostly used in the reversible addition-fragmentation chain transfer polymerizations



SLIKA 13. Mehanizam slobodno-radikalne polimerizacije uz povrativi prijenos lančane reakcije

FIGURE 13. Mechanism of reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization

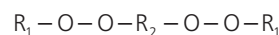
Radikalna polimerizacija difunkcijskim inicijatorima / Radical polymerization by bifunctional initiators

Najznačajniji inicijatori radikalnih polimerizacija u proizvodnji vinilnih polimera su monofunkcijski inicijatori, kao što su dibenzoil peroksid i azobisisobutironitril.^{1, 4} Tim inicijatorima, međutim, nije moguće istodobno povećati brzinu reakcije polimerizacije i postići velike molekulske mase uz razmjerno nisku polidisperznost nastalih polimera. Stoga, jasno je iskazana potreba za pronalaženjem inicijatorskih sustava koji bi omogućili poboljšanje proizvodnosti klasičnih slobodno-radikalnih polimerizacija. U zadnje su vrijeme zadovoljavajući rezultati postignuti uporabom difunkcijskih inicijatora.¹²⁻¹⁵ Za razliku od monofunkcijskih sustava, sadrže dvije nestabilne funkcijske skupine (peroksi ili azo) koje su različite sklonosti prema toplinskome raspadu.³³⁻³⁵ Općenito, dvije su vrste difun-

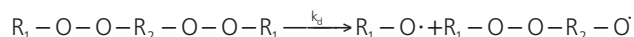
kcijjskih inicijatora: (i) simetrični difunkcijski inicijatori koji sadrže dvije nestabilne skupine jednake postojanosti i (ii) nesimetrični difunkcijski inicijatori koji sadrže dvije nestabilne skupine bitno različite toplinske postojanosti. Važno im je svojstvo da se tijekom procesa polimerizacije postupno, odnosno naknadno razgrađuju, stalno stvarajući inicijatorske radikale, čime omogućuju ponovnu inicijaciju i reinicijaciju.^{13-15, 36-40} Praktična prednost upotrebe takvih inicijatora proizvodnja je polimera velikih molekulskih masa uske raspodjele i velike brzine reakcije. Također se postižu i visoke konverzije monomera što je od posebne važnosti budući da veći sadržaj ostatnoga, nereagirana monomera pogoršava fizikalna svojstva materijala i ima štetno ekološko djelovanje. Osim tih prednosti, vrijeme reakcije može se značajno smanjiti bez potrebe mijenjanja reaktorskoga sustava. Istovrsne ili slične prednosti nije moguće postići s uobičajenim monofunkcijskim slobodno-radikalnim inicijatorima, ili čak upotrebom njihovih mješavina. Također, difunkcijski se inicijatori mogu koristiti i za mnoštvo drugih primjena, kao na primjer za dobivanje bločnih kopolimera metodom stupnjevitoga dodavanja komonomera tijekom procesa polimerizacije.^{41, 42}

U usporedbi s polimerizacijama uz monofunkcijske inicijatore, difunkcijski inicijatori daju veću molekulsku masu polimera i užu raspodjelu molekulskih masa u kraćem vremenu potrebnom za postizanje potpune konverzije monomera. Upotreba difunkcijskih inicijatora u slobodno radikalnim polimerizacijama vinilnih monomera, uključuje kompleksni kinetički mehanizam u kojem u ranim stupnjevima polimerizacije nastaju različite makromolekulske vrste koje sadrže i neraspadnute funkcijske skupine. Te će makromolekulske vrste, po naknadnome raspadu, ponovno biti uključene u reakciju kroz reinicijaciju, propagaciju i terminaciju.

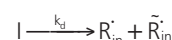
Kemijska struktura difunkcijskih peroksidnih inicijatora može se prikazati sljedećom općom formulom:



Ti se inicijatori zagrijavanjem razgrađuju na taj način da u prvome stupnju nastaju dva radikala, pucanjem samo jedne od dvije prisutne peroksidne (-O-O-) skupine:

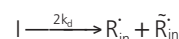


ili općenito:

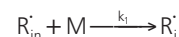


Utvrđeno je da u uvjetima provedbe procesa polimerizacije praktički ne nastaju diradikalne čestice, jer je istodobna razgradnja dviju peroksidnih skupina u molekuli diperoksida malo vjerojatna. Prema računu vjerojatnosti temeljenom na konstantama brzine razgradnje za difunkcijske inicijatore, nađeno je da prosječno nastaje samo jedna diradikalna na pet milijuna monoradikalnih čestica. Sukladno mehanizmu reakcija radikalnih polimerizacija, reakcija polimerizacije s difunkcijskim inicijatorima odvija se sljedećim stupnjevima:

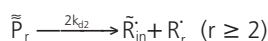
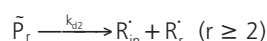
Razgradnja inicijatora:



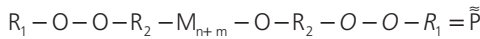
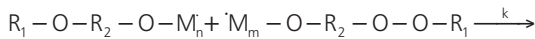
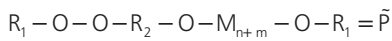
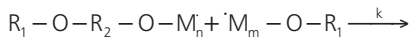
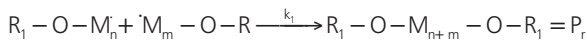
Inicijacija uz primarne radikale:



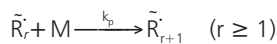
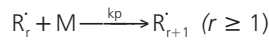
Naknadna razgradnja polimernih molekula s jednom (\tilde{P}_r) ili dvije ($\tilde{\tilde{P}}_r$) peroksidne skupine:



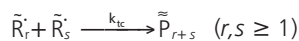
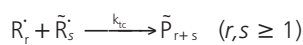
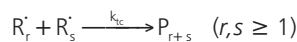
Polimeri s jednom ili dvije neraspadnute peroksidne skupine, \tilde{P}_r , odnosno $\tilde{\tilde{P}}_r$ nastaju po sljedećem mehanizmu:



Propagacija:



Terminacija:



Čestice koje sudjeluju u prikazanom reakcijskom slijedu označene su sljedećim simbolima:

R'_{in} primarni radikal,

\tilde{R}'_{in} primarni radikal s jednom peroksidnom skupinom,

R'_r ($r \geq 1$) makroradikal,

\tilde{R}'_r ($r \geq 1$) makroradikal s jednom peroksidnom skupinom,

P_r (R-R) terminirana polimerna molekula,

\tilde{P}_r (R-R) terminirani polimer s jednom peroksidnom skupinom,

$\tilde{\tilde{P}}_r$ (R-R) terminirani polimer s dvije peroksidne skupine.

(~ neraspadnute peroksidne skupine, — polimerni lanac)

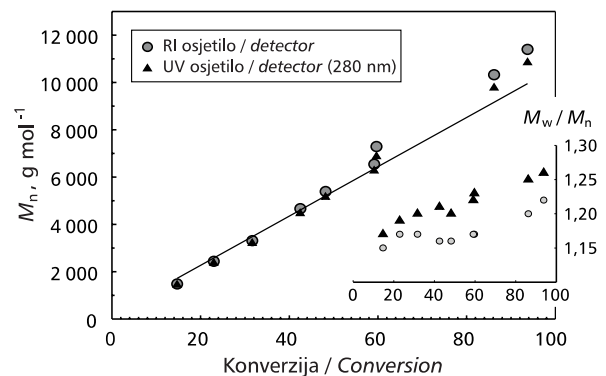
Nastale čestice \tilde{P}_r i $\tilde{\tilde{P}}_r$ samo su privremeno neaktivne (*mrtve*) budući da razgradnjom prisutnih peroksidnih skupina postaju ponovno aktivne (reinicijacija).

U usporedbi sa *živućim* radikalnim polimerizacijama, velika je prednost polimerizacija uz disfunkcijske inicijatore da ne zahtijevaju dodatna ulaganja u procesnu opremu, budući da se može koristiti postojeća.

Rezultati i rasprava vlastitih istraživanja / Results and discussion

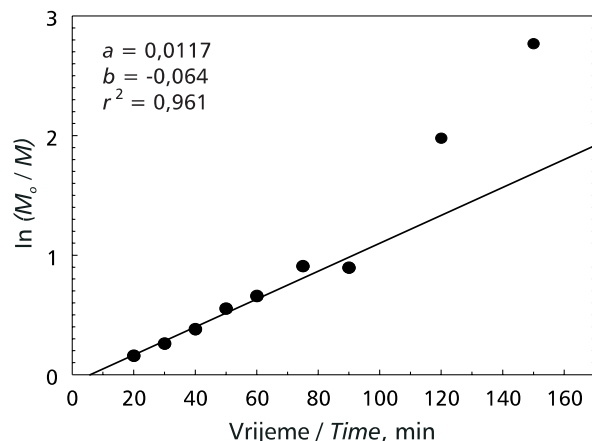
Rezultati vlastitih istraživanja reakcije kopolimerizacije stirena (St) i dodecil-metakrilata (DDMA), odnosno oktadecil-metakrilata (ODMA) slobodno-radikalskom polimerizacijom uz nitroksidne inicijatore (TEMPO) u masi pri 130 °C, prikazani su u tablici 1. Konverzija monomera utvrđena je plinskom kromatografijom metodom unutarnjega standarda, a prosječne molekulske mase i indeks polidisperznosti određeni su kromatografijom isključenja po veličini, u otopini tetrahidrofurana i na temelju PS baždarnih uzoraka. Vidljivo je da su u određenome vremenu i pri visokoj temperaturi od 130 °C postignute visoke konverzije, međutim, prema vrijednostima indeksa polidisperznosti (> 1,5) može se zaključiti da NMP mehanizam ne zadovoljava uvjete živućih polimerizacija za homopolimerizacije s metakrilatnim monomerima. Vjerojatni je razlog

tomu velika stabilnost propagirajućega metakrilatnoga s nitroksilnim radikalom, pa se reakcija ne odvija živućim radikalnim mehanizmom.^{8, 9, 43} U tablici 2 dani su rezultati za usmjerenu slobodno radikalnu (ko)polimerizaciju uz prijenos atoma (ATRP) monomera stirena i dodecil-metakrilata i oktadecil-metakrilata u masi pri 130 °C, uz inicijator 1-bromfeniletan te katalizatore / aktivatore (1) Cu(II) / 2,2-dipiridil (byp) i (2) Cu(II) / N,N,N',N',N''-pen tametildietilentriamin (PMDETA). Iz danih vrijednosti slijedi da se uz ligand PMDETA polimerizacije odvijaju živućim mehanizmom; dobivene su potpune konverzije uz nizak indeks polidisperznosti od približno 1,35. Živučiji mehanizam potvrđen je kinetičkim istraživanjima homopolimerizacije stirena u masi mehanizmom ATRP-a (tablica 3). Dobivene su linearne ovisnosti prosječne brojčane molekulske mase polimera o konverziji (slika 14) i logaritma omjera molekulske mase o vremenu reakcije polimerizacije (slika 15), s vrlo niskim vrijednostima indeksa polidisperznosti, manjim od 1,2 za konverzije do 80 %. Manja odstupanja od linearnosti pri većim konverzijama rezultat su pojave gel-efekta budući da se reakcija odvija u masi.



SLIKA 14. Ovisnost brojčane prosječne molekulske mase i polidisperznosti polistirena dobivenoga reakcijom usmjerene slobodno-radikalne homopolimerizacije uz prijenos atoma (ATRP) u masi o konverziji: [St] : [1-PEBr] : [HMTETA] : [CuBr] = 100 : 1 : 1 : 1 ; t = 110 °C

FIGURE 14. The dependence on conversion of number average molecular weight and polydispersity of polystyrene obtained by atom transfer free radical polymerization in bulk: [St] : [1-PEBr] :



SLIKA 15. Ovisnost $\ln(M_o/M)$ polistirena dobivenoga reakcijom usmjerene slobodno-radikalne homopolimerizacije uz prijenos atoma (ATRP) u masi o vremenu reakcije polimerizacije: [St] : [1-PEBr] : [HMTETA] : [CuBr] = 100 : 1 : 1 : 1 ; t = 110 °C

FIGURE 15. The dependence of $\ln(M_o/M)$ on reaction time for polystyrene obtained by controlled atom transfer free radical homopolymerization: [St] : [1-PEBr] : [HMTETA] : [CuBr] = 100 : 1 : 1 : 1 ; t = 110 °C

TABLICA 1. Usmjerena slobodno-radikalna (ko)polimerizacija (NMP) stirena (St) s dodecil-metakrilatom (DDMA) i oktadecil-metakrilatom (ODMA) nitroksidnim inicijatorom (TEMPO) u masi pri 130 °C

TABLE 1. Nitroxide initiated (TEMPO) controlled free radical (co)polymerization (NMP) of styrene (St) and dodecyl methacrylate (DDMA) or octadecyl methacrylate (ODMA) in bulk at 130 °C

Monomer <i>Monomer</i>	Udjel / <i>Content</i> mol %	Vrijeme <i>Time</i> , h	Konverzija / <i>Conversion</i> , %		Prosječna molekulska masa <i>Average molecular weight</i> , g mol ⁻¹		Indeks polidisperznosti <i>Polydispersity index</i>
			St	AMA	M _n	M _w	
St	100	6	56	-	10 900	14 300	1,31
St / DDMA	90/10	24	87	95	16 300	24 400	1,50
	83/17		94	95	21 300	35 300	1,66
	50/50		71	68	20 100	38 300	1,90
	30/70		85	77	12 200	23 300	1,91
St / ODMA	90/10	24	97	97	22 500	36 300	1,61
	70/30		80	84	20 600	36 000	1,75
	50/50		67	94	18 300	33 900	1,85

TABLICA 2. Usmjerena slobodno-radikalna (ko)polimerizacija uz prijenos atoma (ATRP) stirena (St) s dodecil-metakrilatom (DDMA) i oktadecil-metakrilatom (ODMA) u masi pri 130 °C; inicijator: 1-bromfeniletan; katalizator/aktivator: (1) Cu(II) / 2,2'-dipiridil (byp), (2) Cu(II) / n,n,n',n'',n''-pentametildietilentriamin (PMDETA)

TABLE 2. Controlled atom transfer free radical (co)polymerization of styrene (St) and dodecyl methacrylate (DDMA) or octadecyl methacrylate (ODMA) in bulk at 130 °C; initiator: 1-phenylethyl bromide; catalyst/activator: (1) Cu(II) / 2,2'-bipyridyl (bpy) (2) Cu(II) / N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA)

Monomer <i>Monomer</i>	Udjel / <i>Content</i> mol %	Inicijator <i>Initiator</i>	Vrijeme <i>Time</i> , h	Konverzija <i>Conversion</i> , %		Prosječna molekulska masa <i>Average molecular weight</i> , g mol ⁻¹		Indeks polidisperznosti <i>Polydispersity index</i>
				St	AMA	M _n	M _w	
St	100	byp	6	36	-	4 500	6 600	1,46
St / DDMA	83/17	byp		27,8	35,1	4 000	11 100	2,76
St	100	PMDETA		99,9	-	11 600	15 600	1,34
St / ODMA	83/17	PMDETA		99,9	100	14 100	19 400	1,37

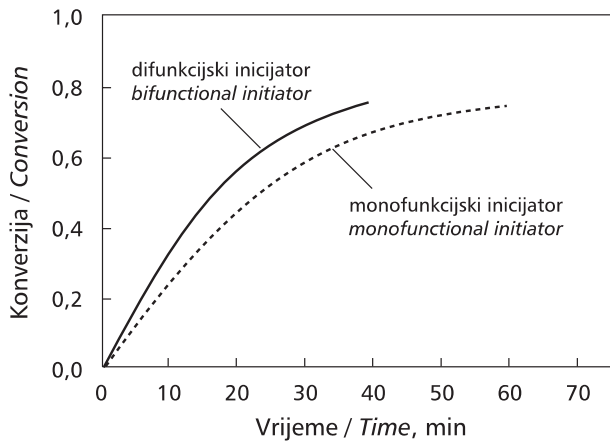
TABLICA 3. Usmjerena slobodno-radikalna polimerizacija uz prijenos atoma (ATRP) stirena (St) u masi: (a) [Sty] : [1-PEBr] : [HMTETA] : [CuBr] = 100 : 1 : 1 : 1 ; t = 110 °C; (b) [Sty] : [1-PEBr] : [HMTETA] : [CuBr] = 55 : 1 : 1 : 1 ; t = 110 °C

TABLE 3. Controlled atom transfer free radical polymerization of styrene (St) in bulk: (a) [Sty] : [1-PEBr] : [HMTETA] : [CuBr] = 100 : 1 : 1 : 1 ; t = 110 °C; (b) [Sty] : [1-PEBr] : [HMTETA] : [CuBr] = 55 : 1 : 1 : 1 ; t = 110 °C

t, / min	X, / %	GPC (RI detector)		GPC (UV detector)		M _{n,t} [*] , g mol ⁻¹
		M _n , g mol ⁻¹	D	M _n , g mol ⁻¹	D	
(a)						
20	14,70	1 480	1,15	1 440	1,17	1 720
30	22,95	2 440	1,17	2 360	1,19	2 580
40	31,64	3 310	1,17	3 200	1,20	3 480
50	42,45	4 660	1,16	4 460	1,21	4 610
60	48,19	5 390	1,16	5 150	1,20	5 210
75	59,67	7 290	1,17	6 870	1,23	6 400
90	59,16	6 540	1,17	6 260	1,22	6 350
120	86,16	10 300	1,20	9 770	1,25	9 160
150	93,72	11 400	1,22	10 800	1,26	9 950
(b)						
130	89,05	6 050	1,14	5 300	1,20	5 300

*M_{n,t} = M_{inicijator} + M_{monomer} x ([M]) x Konverzija / ([I])

Na slici 16 prikazana je ovisnost konverzije o vremenu reakcije slobodno radikalske polimerizacije metil metakrilata, u otopini ksilena, inicirane monofunkcijskim benzoil peroksidom, i difunkcijskim peroksidnim inicijatorom, 1,1-di(terc-butilperoksi)cikloheksanom. Vidljivo je da se uz difunkcijski inicijator postižu visoke konverzije u znatno kraćem vremenu reakcije, pa je tako vrijeme potrebno za konverziju monomera od 70 % uz difunkcijski inicijator kraće gotovo za 50 % (35 min) u odnosu na vrijeme uz monofunkcijski inicijator (60 min). Važno je naglasiti da je usprkos znatno većoj brzini reakcije zadržana visoka vrijednost molekulske masa, kao i razmjerno nizak indeks polidisperznosti dobivenoga polimera (vidi tablicu 4).



SLIKA 16. Ovisnost konverzije o vremenu slobodno-radikalske polimerizacije metil metakrilata u otopini ksilena uz monofunkcijski peroksidni inicijator pri 95 °C i difunkcijski peroksidni inicijator pri 115 °C; $[M] = 2 \text{ mol dm}^{-3}$, $[I] = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

FIGURE 16. The dependence of conversion on time of poly(methyl methacrylate) free radical polymerization in xylene solution using monofunctional peroxide initiator at 95 °C and bifunctional peroxide initiator at 115 °C; $[M] = 2 \text{ mol dm}^{-3}$, $[I] = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

TABLICA 4. Prosječne vrijednosti molekulske masa i polidisperznost poli(metil metakrilata) dobivenoga slobodno-radikalnom polimerizacijom metil-metakrilata u otopini ksilena uz monofunkcijski peroksidni inicijator pri 95 °C (*) i difunkcijski peroksidni inicijator pri 115 °C (**); $[M] = 2 \text{ mol dm}^{-3}$, $[I] = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

TABLE 4. Average molecular weight values of poly(methyl methacrylate) obtained by methyl methacrylate free radical polymerization in xylene solution using monofunctional peroxide initiator at 95 °C (*) and using bifunctional peroxide initiator at 115 °C (**); $[M] = 2 \text{ mol dm}^{-3}$, $[I] = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

Polimer / Polymer	$10^{-4} \times M_w$	$10^{-4} \times M_n$	$PDI = M_w / M_n$
PMMA*	4,66	2,48	1,88
PMMA**	4,20	2,33	1,80

Zaključak / Conclusion

U novije se vrijeme vrlo opsežno istražuje područje usmjerenih radikalskih polimerizacija, posebice procesi i reakcije inicirane novim difunkcijskim radikalskim inicijatorima, iniferterima, nitroksilnim i azoalilnim radikalskim kompleksima, prijenosnim di- i tri-tio radikalskim vrstama, kao i inicirajućim sustavima uz katalizatore na temelju kompleksa prijelaznih metala.

Najveće primjenske mogućnosti imaju procesi polimerizacije s difunkcijskim peroksidnim inicijatorima kojima se uz veliku molekulsku masu i razmjerno nisku polidisperznost nastalog polimera može istodobno postići i visoki doseg reakcije polimerizacije. Pri tome je i manje ukupno vrijeme provedbe reakcije polimerizacije, budući da se reakcija odvija pri visokim temperaturama. Na temelju tih inicijatora unaprijeđeni su procesi polimerizacije, odnosno postupci dobivanja polimernih materijala uključivo homopolimere, te statističke, cijepljene i bločne kopolimere odgovarajućih, optimalnih primjenskih svojstava.

Zahvala / Acknowledgement

Dio vlastitih istraživanja, osim na *Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskoga inženjerstva i tehnologije*, proveden je u *Istraživačkomu institutu* koncerna Bayer u Leverkusenu, Njemačka, i *Max Planck Institutu* u Mainzu, Njemačka. Stoga se autori zahvaljuju na suradnji dr. R. Meyera (Bayer AG), prof. dr. K. Müllenu i dr. M. Klapperu (Max Planck Institut).

LITERATURA / REFERENCES

- Janović, Z.: *Polimerizacije i polimeri*, HDKI - Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
- Vogl, O.: *J. Macromol. Sci. Pure & Appl. Chem. A* 35(1998), 1017.
- Vogl O., Jaycox, G. D.: *Trends in polymer science - Polymer science in the 21st century*, Prog. Polym. Sci. 24(1999), 3.
- Remp, P., Merrill, E. W.: *Polymer Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- Reichert, K. H.: *Polymer Reaction Engineering*, Technische Universität, Berlin, 1998.
- Madruga, E. L.: *From Classical to Living/Controlled Statistical Free-Radical Copolymerization*, Prog. Polym. Sci. 27(2002), 1879.
- Otsu, T.: *Iniferter Concept and Living Radical Polymerization*, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 38(2000), 2121.
- Matyjaszewski, K. (Ed.): *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP, and RAFT*; American Chemical Society: Washington, D.C. 2000, Vol. 768.
- Klapper, M., Müllen, K.: *Controlled Polymer Synthesis in Homogeneous and Heterogeneous Process*, Macromol. Symp. 163(2001), 1.
- Janović, Z., Tomašek, L., Jukić, A.: *Reakcije i procesi usmjerenih radikalskih polimerizacija*, Polimerni materijali i dodatci polimerima, I. Čatić, M. Rujnić-Sokele (ur.), Zagreb, Društvo za plastiku i gumu, 2002, 55.
- Szwarc, M., Rembaum, A., J. Polym. Sci. 22(1956), 189.
- Kamath, V. R.: *New initiators for PS offer big efficiencies*, Modern Plastics, September, 1981, 106.
- Dhib, R., Gao, J., Penlidis, A.: *Simulation of free radical bulk/solution homopolymerization using mono- and bi-functional initiators*, Polym. React. Eng. 8(2000), 299.
- Benbachir, M., Benjelloun, D.: *Investigation of Free Radical Polymerization Using Diperoxyesters as Bifunctional Initiators*, Polymer 42(2001), 7727.
- Choi, K. Y., Liang, W. R., Lei, G. D.: *Kinetics of bulk styrene polymerization catalyzed by symmetrical bifunctional initiators*, J. Appl. Polym. Sci. 35(1988), 1547.
- Otsu, T., Yoshida, M.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 3(1982), 127.
- Davis, K. A., Matyjaszewski, K.: *Statistical, Gradient, Block, and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations*, Adv. Polym. Sci. 159(2002), 1.
- Steenbock, M., Klapper, M., Müllen, K., Bauer, C., Hubrich, M.: *Decomposition of stable free radicals as self-regulation in controlled radical polymerization*, Macromolecules 31(1998), 5223.
- Nanda, A. K., Matyjaszewski, K.: *Effect of (PMDETA)/(Cu(I)) Ratio, Monomer, Solvent, Counterion, Ligand and Alkyl Bromide on the Activation Rate Constants in ATRP*, Macromolecules 36(2003), 1487.
- Xia, J., Matyjaszewski, K.: *Controlled / Living Radical Polymerization. ATRP Using Multidentate Amine Ligands*, Macromolecules 30(1997), 7697.
- Matyjaszewski, K., Shipp, D. A., Wang, J.-L., Grimaud, T., Patten, T. E.: *Utilizing Halide Exchange To Improve Control of ATRP*, Macromolecules 31(1998), 6836.
- Wang, J.-S., Matyjaszewski, K.: *Controlled / Living Radical Polymerization. Halogen ATRP Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process*, Macromolecules 28(1995), 7901.
- Arehart, S. V., Matyjaszewski, K.: *ATRP of Styrene and n-Butyl Acrylate*, Macromolecules 32(1999), 2221.
- Tsarevsky, N. V., Sarbu, T., Goebelt, B., Matyjaszewski, K.: *Synthesis of Styrene-Acrylonitrile Copolymers and Related Block Copolymers by ATRP*, Macromolecules 35(2002), 6142.

25. Matyjaszewski, K., Patten, T. E., Xia, J.: *Controlled / Living Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous ATRP of Styrene*, J. Am. Chem. Soc. 119(1997), 674.
26. Mühlebach, A., Gaynor, S. C., Matyjaszewski, K.: *Synthesis of amphiphilic block copolymers by ATRP*, Macromolecules 31(1998), 6046.
27. Gaynor, S. C., Matyjaszewski, K.: *Step-growth polymers as macroinitiators for living radical polymerization: synthesis of ABA block copolymers*, Macromolecules 30(1997), 4241.
28. Davis, K. A., Charleux, B., Matyjaszewski, K.: *Preparation of block copolymers of polystyrene and poly(t-butyl acrylate) of various molecular weights and architectures by ATRP*, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 38(2000), 2274.
29. Hong, S. C., Jia, S., Teodorescu, M., Kowalewski, T., Matyjaszewski, K., Gottfried, A. C., Brookhart, M.: *Polyolefin graft copolymers via living polymerization techniques: preparation through the combination of Pd-mediated living olefin polymerization and atom transfer radical polymerization*, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 40(2002), 2736.
30. Xia, J. H., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K.: *Controlled/Living Radical Polymerization - ATRP of Acrylates at Ambient Temperature*, Macromolecules 31(1998), 5958.
31. Robinson, K. L., Khan, M. A., De Paz Banez, M. V., Wang, X. S., Armes, S. P.: *Controlled Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate by ATRP at Ambient Temperature*, Macromolecules 34(2001), 3155.
32. Chong, Y. K., Le, T. P. T., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H.: *A More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by LRP: The RAFT Process*, Macromolecules 32(1999), 2071.
33. Prisyazhnyuk, A. I., Ivanechev, S. S., Polym. Sci. USSR 12(1970), 514.
34. Ivanechev, S. S., Polym. Sci. USSR 20(1979), 2157.
35. Villalobos, M. A., Hamielec, A. E., Wood, P. E.: J. Appl. Polym. Sci. 42(1991), 629.
36. Cavin, L., Rouge, A., Meyer, T., Renken, A.: *Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoyl peroxy)hexane*, Polymer 41(2000), 3925.
37. Gao, J., Hungenberg, K. D., Penlidis, A.: *Process modelling and optimization of styrene polymerization*, Macromol. Symp. 206(2004), 509.
38. Choi, K. Y., Lei, G. D., AIChE Journal 33(1987), 2067.
39. Früs, N., Hamielec, A. E., J. Appl. Polym. Sci. 27(1982), 489.
40. Marten, F. L., Hamielec, A. E., Macromolecules 22(1989), 3093.
41. Gravert, D. J., Janda, K. D.: *Bifunctional initiators for free radical polymerization of non-crosslinked block copolymers*, Tetrahedron Lett. 39(1998), 1513.
42. Riess, G.: *Micellization of block copolymers*, Prog. Polym. Sci. 28(2003), 1107.
43. Fischer, H.: *The Persistent Radical Effect in Controlled Radical Polymerizations*, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 37(1999), 1885.

DOPISIVANJE / CORRESPONDENCE

Prof. dr. sc. Zvonimir Janović
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Marulićev trg 19
HR-10000 Zagreb, Hrvatska / Croatia
Tel.: +385-1-45-97-125, Fax: +385-1-45-97-142
E-mail: zjanov@fkit.hr

Posljednje vijesti

Priredila: Gordana BARIĆ

Vatrootporna plastika

Na području materijala ponovno je naćnjenja znaćajna inovacija. Razvijen je polimerni materijal koji se pri sobnoj temperaturi ponaša poput svake druge plastike, a pri visokim temperaturama koje se razvijaju prilikom požara on se pretvara u materijal nalik keramici. Kabeli u kojima bi se rabio ovaj materijal ne bi bili u opasnosti tijekom požara, a elektrićni bi sustavi radili bez pre-stanka.

Do sada rabljena plastićna obloga na kabelima nije toplinski postojana pri temperaturama koje se razvijaju pri požaru te dolazi do deformacije kabela i prekida rada elektrićnih sustava. Međutim, uporaba materijala koji se pri visokim temperaturama pretvara u keramici sličan materijal, omogućila bi da elektrićni uređaji poput automatskih vrata, dizala, računala te opreme koja se rabi u slućaju opasnosti i dalje rade.

Testiranja pri temperaturama višim od 1 050 °C ukazala su na to da uobićajena plastićna izolacija na kabelima izdrži manje od deset minuta, plastika sa smanjenom gorivosti nešto dulje, a keramizirajuća plastika uspješno obavlja svoju zaštitnu ulogu i dulje od dva sata.

Uz zaštitu kabela keramizirajuća će plastika naći svoju primjenu u mnogim drugim područjima u kućanstvima i vozilima. Istraživanja su usmjerena i na razvoj vatrootporne pjene za izolaciju zidova, stropova, okvira vrata i prozora čime bi se sprječavalo širenje plamena u slućaju nastanka požara.

www.k-online.de

Što s otpadnim plastićnim samoljepljivim trakama za pakiranje?

Otpadne plastićne samoljepive trake uobićajeno se spaljuju ili odlažu uz stanovite troškove po poduzeću ili okoliš. Stoga se krenulo u razvoj samoljepljivih traka za pakiranje koje stvaraju znatno manje otpada. Samim time je i jeftinije njihovo zbrinjavanje.

Cijena je spaljivanja tone plastićnoga otpada oko 100 €, a odlaganja oko 60 €. Nova mogućnost je kompostiranje koje po toni košta 30 €. Proizvođać samoljepivih traka tvrtka LogoTape je u suradnji s Fraunhoferovim Institutom za sigurnost okoliša i pitanja energije (UMSICHT) iz njemaćkoga grada Oberhausena razvio biorazgradljivu samoljepljivu traku iz obnovljenih materijala. Uz stalni porast cijena nafte te napore na smanjenju troškova za proizvodnju bioraz-

gradljivih samoljepljivih traka one će se moći prodavati po istoj uobićajenoj cijeni kao i do sada.

Nova samoljepljiva traka za pakiranje ima ista mehanićka svojstva, poćetnu silu lijepljenja i otpornost trganju, trajnost te mogućnost tiska kao i konvencionalne samoljepljive trake, mada se svojstvo biorazgradljivosti ne povezuje uvijek s tehnićkim zahtjevima koji se postavljaju na samoljepljive trake za pakiranje. Dobra se svojstva materijala naglo smanjuju kada se trake stave u hrpu za kompostiranje.

Ukoliko su i ostali materijali koji se rabe za pakiranje biorazgradljivi, tada se cijela ambalaža može odložit i za kompostiranje bez razdvajanja pojedinih materijala. Razvijena traka izazvala je veliko zanimanje dijela proizvođaća polietilenskih filmova stoga što su njena svojstva konkurentna svojstvima konvencionalnih traka. Naćinjena je na osnovi mlijećne kiseline i poliester a te se može pre-radivati na iste naćine kao i polietilenski filmovi. U normalnim uvjetima kompostirani se film razgrađuje i smanjuje masu nakon otprilike četiri tjedna.

Novi proizvod nazvan Bio-Flex 219F, proizvođać tvrtka LogoTape predstaviti će na tržištu tijekom 2005.

Material World, 11/2004