

Silikoni – priča o uspjehu*

Priredila: Đurđica ŠPANIČEK

160 godina proizvodnje silikona u Europi

Silicij je, nakon kisika, drugi element po rasprostranjenosti. U prirodi se javlja u obliku vrlo postojanih, stabilnih spojeva, silikata, ili kao silicijev dioksid u pijesku i mineralima. Element silicij danas je poznat u svojem srebrnastom obliku, ali početkom 20. Stotljeća bio je samo neugledan netaljiv prašak bez sjaja. Tek primjenom električne energije za postizanje odgovarajućih temperatura započeli su učinkoviti postupci redukcije kemijskih spojeva pa je uskoro silicij, do tada gotovo nepoznat metal, pokazao svoja dragocjena svojstva.

Prvi komercijalni proizvod na osnovi silicija bila je pasta za zaštitu od vlage električnih upaljača u zrakoplovnoj industriji, koja je proizvedena još 1944. Radovi *General Electrica* temeljili su se na sintezi metilklorosilana iz silicija i klometila, koju je ostvario Eugene G. Rochow. Godine 1946. započela je u *General Electricu* proizvodnja, a usporedno s Rochowljevima istraživanjima, u Njemačkoj je Richard Müller došao do jednakog rezultata. Godine 1947., u još napola razrušenoj Njemačkoj, započelo je eksperimentiranje s posebnim silicijevim spojevima, silikonima. Istraživanja organosilicijevih spojeva započela su u Dresdenu, a istodobno je dr. Siegfried Nitsche radio na organskim silicijevim spojevima na *Sveučilištu u Jeni*, oslanjajući se u početku samo na jedan popularnoznanstveni članak objavljen u časopisu *Readers Digest* jer su detalji proizvodnje u *Dow Corningu* i *General Electricu* bili zaštićeni patentom. U Njemačkoj su, u tvrtki *Wacker*, zato započeli s vlastitim istraživanjima osnovnih kemijskih procesa vezanih uz silikone i njihovu proizvodnju. Dr. Nitsche je, nakon prelaska u tvrtku *Wacker*, 1947. razvio postupak vlastite sinteze pa je potrebno postrojenje pušteno u pogon u Berghauseru 1949. (slika 1).

Donesena je odluka o proizvodnji tada novoga anorganskog polimera. Cilj je, s jedne strane, bilo iskorištavanje kvarca kao sirovine koja je bila na dohvata ruke tisućljećima. S druge strane, time su se mogla postići svojstva kakva nije pokazivao dotad nijedan sintetski organski polimer. Djelomičnim otvaranjem krute molekule kvarca mogli su se na slobodne valencije vezati organski radikali kao metilne, fenilne ili vinilne skupine ili pak amino- i ostale funkcionalne skupine. Tako

su stvoreni silikoni sa svom svojom raznolikošću, koji se već 60 godina uspješno proizvode u Europi.

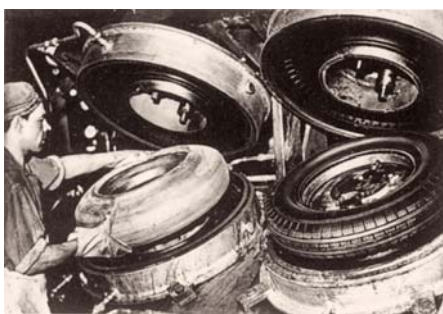


SLIKA 1. Zgrada prvog pogona za proizvodnju silikona

Tijekom vremena su se razvijali novi postupci i novi proizvodi. U početku je znatne teškoće stvaralo nekontrolirano geliranje pri hidrolizi metilklorosilana, sve dok se nisu uspjela dobiti reproducibilna silikonska ulja i silikonske smole pri reakciji silana s vodom.

Postojala je još jedna teškoća: tadašnja cijena od 200 maraka/kg nije davala nade u široku potrošnju takvog polimera pa je proizvodnja u prvoj godini bila zanemarivo mala, jedva 0,1 t.

Sljedećih se godina, međutim, proizvodnja razvijala, cijena se snižavala kako bi se zadržao korak s američkom konkurencijom. Drugi veliki uspjeh, nakon razrade sinteze silana, bila je proizvodnja silikonskih ulja kao odvajala (slika 2), sredstva protiv pjenjenja te silikonskih smola i emulzija.



SLIKA 2. Jedna od prvih komercijalnih primjena: silikonsko odvajalo

Uskoro su se silikoni pokazali kao učinkovita sredstva za rješavanje mnogih problema u industriji. Zainteresirala se i tekstilna industrija za hidrofobne impregnacije. Od 1953.

na tržištu su se pojavila sredstva na osnovi silikona za hidrofobnu zaštitu građevnog materijala, što je tijekom godina dovelo do razvoja silikonskih vodenih mikroemulzija koje omogućuju trajne učinke impregnacije i koje su ekološki prihvatljive. Razvoj takvih zaštitnih sredstava bio je važan kako bi se iskoristio suvišni metilklorosilan kao štetni usputni proizvod, a kojeg se Amerika godinama rješavala jednostavnim ispuštanjem u okoliš.

Posebnu pozornost zaslužuje i sintetski kaučuk. Istraživanja za pripremu sintetskih kaučuka provodila su se od 1952. odvojeno u Americi i Europi. Dok je američki postupak razvio *Dow Corning* kao alkalijsku katalizu za polimerizaciju otvorenog prstena metilsiloksana, u Europi je uveden postupak temeljen na procesu pogodne kisele katalize i kondenzacijske sinteze fosfornitriklorida s linearnim predstupnjem (*Wacker Chemie*). Na oba načina nastajao je vrlo čist polimer kao osnova za silikonski kaučuk koji pokazuje velike mogućnosti umreživanja.

Velika raznolikost kemije silikona moguća je sintezom organofunkcionalnih silana i njihovom ugradnjom u kemijski neaktivne metilsilikone, čime nastaju vrlo reaktivni produkti. Tu, svakako, u prvom redu dolazi ugradnja vinilne skupine za silikonske kućuke.

Raznolikost proizvoda na osnovi silikona vidljiva je iz raznolikosti područja na kojima se uspješno primjenjuju i na kojima su gotovo nezamjenjivi. Navest će se neki od primjera:

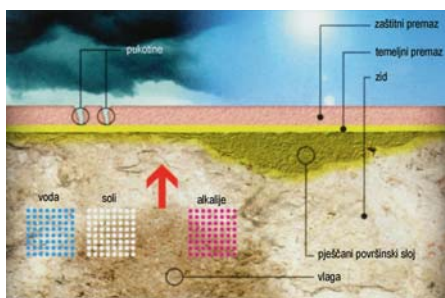
Silikoni u građevinarstvu

Moderno graditeljstvo gotovo je nezamislivo bez polimernih materijala, a među njima svakako i onih na osnovi silikona. Visoki zahtjevi koje arhitekti, investitori, korisnici i ekolozi postavljaju za zaštitu okoliša, funkcionalnost i dizajn te energijsku učinkovitost građevina traže i široku paletu modernih silikonskih proizvoda.

Institut za istraživanja oštećenja u graditeljstvu i primijenjenu fiziku iz Achena ustanovio je da najveći dio oštećenja na novogradnjama, a to znači oštećenja pri planiranju, izvođenju i na materijalnim tvorevinama, nastaje tijekom prvih pet godina. Rezultat toga su gubici koji se iskazuju u milijardama eura. Primjenom silikona postiže se djelotvorna zaštita novogradnji od atmosfere. Razvijeni su moderni fasadni sustavi

* N. N.: *50 Jahre Wacker Silicone, Werk+Wirken*, 48(1997)6

oslojavanja na osnovi silikonskih smola koji omogućuju da kuća *diše*, ali istodobno pruža dobru zaštitu od vjetrova, atmosferilija, vrućine i hladnoće. Velik je problem u građevinarstvu vlaga, a upravo su na osnovi silikona razvijeni zaštitni sustavi koji omogućuju učinkovitu zaštitu. Mehanizam djelovanja silikona sličan je djelovanju listova u prirodi; površina lista je nepropusna za vodu i kap kiše će samo otklizati niz list, ali je površina propusna za kisik. Visokomolekularne, trodimenzijski umrežene silikonske smole sadržavaju i kisik; svaki četvrti silicijev atom zamijenjen je organskom skupinom, tako da nastaje organomodificirana struktura. Organska skupina (R-Si) daje vodoodbojna svojstva, a temeljni lanac građen od silicija i kisika (-Si-O-Si-) omogućuje propusnost za vodenu paru. Tomu još mogu pridonijeti i posebni pigmenti te dodana veziva. Na taj način nastaje uspješna kombinacija mineralnog i sintetskog premaza s neznatnom apsorpcijom vode i visokom propusnošću za vodenu paru. Čak i nakon jakih pljuskova ili ekstremnih promjena temperature, fasade ne tamne, smanjeno je bubrenje i, ono što je vrlo važno, gotovo se uopće ne prljaju.



SLIKA 3. Prikaz djelovanja silikonskog premaza

Kako silikoni ne zatvaraju pore na građevinama, omogućena je velika propusnost za vodenu paru i ugljikov dioksid, a time zdravo provjetravanje fasade. To omogućuje i isušivanje vlage koja nastaje u slojevima ispod silikona (slika 3).

Podloga na taj način ostaje suha, a fasada trajno zaštićena od djelovanja atmosferilija, onečišćenja iz okoliša i mikroorganizama. Da bi se postigla takva uspješna zaštita, potrebni su posebni temeljni sustavi na osnovi silikonskih mikroemulzija, koji na fasadi stvaraju hidrofobno suho područje ujedno povećavajući prionljivost za dolazeće slojeve boje, pružajući im dodatnu zaštitu od prljanja.

Navodeći primjene silikona u građevinarstvu, treba svako spomenuti i vrlo raširenu primjenu silikonskih brtvila, koja omogućuju nekad utopističke fasade od stakla. Od 60-ih godina prošlog stoljeća silikonski kaučuk postaje važan element u građevinarstvu kao ljepilo i brtvilo za staklene i polimerne elemente. Upravo pri gradnji vrlo visokih objekata potrebne su fasadne fuge koje omogućuju pokretljivost pri podrhtavanjima, jakim udarima vjetrova, zvuka ili zbog

temperaturnih promjena. Tu zadaću ispunjavaju brtveni profili sa silikonima. Istodobno su povezujući i odvajajući elementi; omogućuju prodiranje vode, ali i preveliko približavanje građevnih dijelova. Silikonska brtvila pretežno su jednokomponentni sustavi koji kemijskom reakcijom s ugrađenim umreživalom koji aktivira vlaga iz zraka, prelaze u konačno gumasto elastično stanje. Druga su mogućnost silikonska brtvila u obliku vodenih disperzija, kod kojih do umreživanja dolazi djelovanjem vode. Kod dvokomponentnih silikonskih brtvila osnovna komponenta i umreživalo miješaju se neposredno prije uporabe jer imaju vrlo kratko reakcijsko vrijeme.

Silikonske mase za brtvljenje omogućile su ostvarivanje davnašnjeg sna arhitekata: čistu formu postignutu staklenim fasadama. Staklo i silikoni stvaraju jedinstvo tako drago modernoj arhitekturi: gotovi stakleni moduli sa silikonskim brtvenim elementima stavljaju se u okvirnu konstrukciju (slika 4). Staklo je ekološki prihvatljiv materijal i omogućuje energijski pogodnu gradnju. Prozori i staklene fasade sa zatamnjenjem propusni su za svjetlost, a poboljšavaju energijsku bilancu zgrade te se mogu, uz posebne izvedbe, koristiti i kao izvori energije. Osim toga, silikonska sredstva za brtvljenje imaju vrlo raširenu primjenu i pri uređenju unutrašnjosti (npr. brtvljenje u kupaonicama).

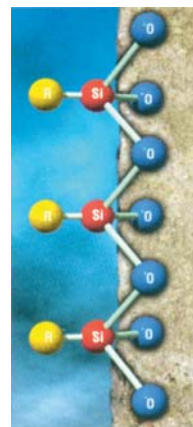


SLIKA 4. Plavi obelisk u Berlinu

Silikoni u umjetnosti

Silikoni su prisutni i na području saniranja i održavanja, konzerviranja i restauriranja povijesnih građevina. Silikonska zaštitna sredstva su kao druga koža koja nagriženom prirodnom kamenu vraća prvobitnu čvrstoću i sprječava daljnje vlaženje zidova. Djelovanje se opet prije svega svodi na dobro hidrofobiranje površine (slika 5), jer je glavni protivnik uvijek voda. Ona je glavni krivac za propadanje mnogih povijesnih, ali i modernih građevinskih komponenti kao što je npr. vezivo. Zbog djelovanja vode ili djelovanjem vode stvorenih otopljenih soli dolazi do gu-

bitka veziva ili njegove pretvorbe, a time do pojave napuklina i pukotina. Kod starijih povijesnih građevina opasnost dolazi od vlage koja prodire iznutra. Takve se opasnosti saniraju injektiranjem koncentrata silikonskih mikroemulzija u već ranije pripremljene pukotinske prostore. Na taj su način od propadanja zaštićeni mnogobrojni povijesni kulturni spomenici, kao što su oni u Brüggeu (slika 6a), na Uskršnjim otocima (slika 6b) te Corcovado u Riju (slika 6c).



SLIKA 5. Načelo vezanja hidrofobnoga silikonskog premaza na podlogu



a)



b)



c)

SLIKA 6. Silikonom zaštićeni spomenici: a) Vijećnica u Brüggeu, b) kamene skulpture na Uskršnjim otocima, c) Corcovado, Rio

Vrlo je raširena primjena silikona za uzimanje otiska upravo pri restauraciji skulptura, počevši od onih iz antičkog doba pa do današnjice. Silikonski kaučuk u raznim izvedbama, ovisno o materijalu od kojega je izrađen spomenik, nanosi se na original da bi se dobio jedno- ili višedijelni odljevak. Pogodan je zbog dobre kombinacije preradljivosti, velike elastičnosti i istezljivosti te dobre odvojivosti i dugotrajnosti. Na taj je način obavljena spektakularna rekonstrukcija poznate skulpture Pieta 1972., a nakon toga i mnoge druge, te napravljene mnogobrojne kopije poz-

natih djela kako bi zamijenile izvorna djela u izloženim prostorima (slika 7).

To je bio početak još jedne uspješne primjene silikona: brze proizvodnje prototipova (e. *rapid prototyping*). Godine 1987. prvi put je uspješna priprava trodimenzijskog modela izravno iz računalnih podataka. Danas je na tom području silikonski kaučuk najpogodniji sastojak za modeliranje; nema skupljanja kao kod drugih smola, brzo očvršćuje i postojan je. Tako dobiven kalup zalijeva se drugim smolama, epoksidnom ili poliuretanskom, kako bi se dobile točne replike.



SLIKA 7. Odljevci klasičnih skulptura u muzeju u Münchenu

Prof. dr. sc. Igor Čatić – dobitnik odlikovanja u povodu ovogodišnjega Dana državnosti



S dodjele odlikovanja 20. lipnja 2007.

Predsjednik Republike uručio je 20. lipnja u svom uredu odlikovanja u prigodi *Dana državnosti* uglednim društvenim, javnim, kulturnim i gospodarskim djelatnicima.

Među njima je i umirovljeni profesor *Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu*, prof. dr. sc. Igor Čatić, koji je odlikovan *Redom Danice hrvatske s likom Ruđera Boškovića* za osobite zasluge u znanosti. Prijedlog za odlikovanje *Državnom povjerenstvu za odlikovanja i priznanja Republike Hrvatske* uputili su *Društvo za plastiku i gumu* i *Hrvatska zajednica tehničke kulture*, a povod je 70. obljetnica života (2006.), 55 godina rada, od toga najveći dio na području znanosti, te 40 godina aktivnoga društvenog rada prof. I. Čatića.

Čestitajući odlikovanima, predsjednik Mesić je rekao kako su ta odlikovanja javno priznanje za dugogodišnji rad i izniman doprinos razvoju Republike Hrvatske. *Vaš dugogodišnji rad i rezultati nisu prošli bez odjeka, a odlikovanja koja ste dobili dio su zahvalnosti kojom društvo i RH vrednuju vaš rad i djelovanje*, rekao je Predsjednik.

Dodijeljena su razna priznanja, za različita područja rada, no ono što je svima zajedničko izvrsni su rezultati u stručnim, stvaralačkim i umjetničkim područjima. *Kao što su i dobitnici odlikovanja u svojem radu i djelovanju, tako su i građani RH sve više okrenuti budućnosti i stvaranju preduvjeta za stabilan demokratski razvoj i ukupan napredak RH*, istaknuo je dalje Predsjednik. *To je, dodao je, naša glavna zadaća i povijesni izazov vremena u kojemu se nalazimo. Hrvatska je danas stabilna zemlja, zemlja razvijene demokracije, sa sve boljim pretpostavkama za razvoj znanosti, kulture, umjetnosti i javnog djelovanja pojedinca*, rekao je te zaželio puno uspjeha u daljnjem radu i čestitao odlikovanima *Dan državnosti*, 25. lipnja.

U ime odlikovanih predsjedniku Mesiću zahvalio je predsjednik HAZU akademik Milan Moguš. Izrazio je zadovoljstvo što unatoč teškoćama Republika Hrvatska sve više prepoznaje vrijednost znanja kao temelja svoje državne opstojnosti. *I kao što nema prava bez obveza, tako nema ni znanja bez kulture*, napomenuo je akademik dodavši da njegovati kulturu znači njegovati dijalog.

Društvo za plastiku i gumu, časopis *Polimeri* i svi njegovi bivši suradnici iskreno čestitaju našem prof. dr. sc. Igoru Čatiću.