

Zvonimir Janović, Karla Sarić, Ante Jukić i Stanislav Jurjašević*
 Sveučilište u Zagrebu
 Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
 *Znanstveno vijeće za naftu HAZU, Zagreb

Razvoj novih procesa proizvodnje pjenećeg polistirena

ISSN 0351-1871

UDK 678.746.2

Pregledni rad / Review article

Primljeno / Received: 27. 5. 2008.

Prihvaćeno / Accepted: 7. 7. 2008.

Sažetak

Pjeneći polistiren proizvodi se pretežno postupcima suspenzijske polimerizacije ugradnjom pogodnih pjenila topivih u polistirenskom zrnju i, u manjem opsegu, ugradnjom pjenila tijekom ekstrudiranja. U posljednje vrijeme bitno je poboljšana suspenzijski proces, ponajprije postizanjem uske granulometrijske razdiobe polimernog zrnja, a zatim povišenjem brzine polimerizacije, molekularne mase i uže raspodjele molekularnih masa primjenom difunkcionalnih peroksidnih inicijatora. U suspenzijskom procesu sada se najviše upotrebljavaju ugljikovodična pjenila, od kojih su najvažniji izomeri pentana. Nedostatak im je velika zapaljivost, kao i ekološka štetnost, pa se razvijaju nova pjenila i novi procesi proizvodnje. Najvažniji su postupci uporabe vode tijekom procesa ekspaniranja. Ugradnja vode u polistirensku osnovu u udjelu 8-10 % postiže se na nekoliko načina, od kojih je najvažniji ugradnja hidrofilnih skupina na temelju djelotvornih emulgatora procesom polimerizacije stirena uz dodatak škroba ili celuloznih estera. Također i modifikacijama polistirena reakcijama kopolimerizacije stirena s funkcionalnim monomerima, posebice uz sulfonirani stiren, vinil-pirolidon, metakrilnu kiselinu, anhidrid maleinske kiseline i sl. Poboljšana svojstva pjenastog polistirena postižu se i dodatkom nanočestica montmorilonita i do 5 % emulgirane vode. Osim hidrofilnog djelovanja poboljšavaju mehanička svojstva pjenastog materijala, smanjuju propusnost za plinove i pare, a smanjuju i njegovu gorivost. Ipak, današnjim se postupcima smanjena gorivost pjenastog polistirena vrlo djelotvorno postiže bromiranim alifatskim spojevima, od kojih su najvažniji heksabromciklododekan, tetrabrometilcikloheksan i bromirani alilni eteri, uz sinergijsko djelovanje organskih peroksida.

KLJUČNE RIJEČI:

pjenasti polistiren
 pjenasti polistiren smanjene gorivosti
 pjeneći polistiren
 pjenilo
 pjenjenje s vodom
 suspenzijska polimerizacija

KEY WORDS:

expanded polystyrene
 expanded polystyrene of low flammability
 expandable polystyrene
 blowing agents
 water expanding
 suspension polymerization

Advanced processes of expandable polystyrene production

Abstract

A number of processes have been developed to prepare polystyrene foams and the two most important are extrusion and the preparation of expandable beads. In the former process, the blowing agent is mixed into the molten polymer in an extruder under pressure, vaporising as the pressure decreases, causing the polymer to expand. However, the most applied process is by far the modified route of styrene suspension polymerization, incorporating the blowing agent, some low volatile hydrocarbons, mostly pentane isomers, in polystyrene beads. Recently, some advanced suspension processes have been developed. Their achievement is a narrow polymer particle size distribution and using bifunctional peroxy initiators to obtain a higher rate of polymerization and molecular mass and also its narrow distribution, in comparison with classical monofunctional initiators. The undesirable emissions of hydrocarbons as blowing agent and its high flammability stimulated the development of new processes, particularly using water as the blowing agent. Water is trapped inside the polystyrene matrix through introduction of hydrophilic polystyrene part via the use of effective emulsifiers, modified starch and cellulosic esters, or mostly by copolymerization reaction of styrene with sodium styrenesulphonate, vinyl pyrrolidone, (met)acrylic acid, maleic anhydride, and other hydrophilic monomers during the suspension polymerization. However, the most promising area is the preparation of polymer-clay nano-composite foams. The presence of nanoclay like montmorillonite in the mixture with an emulsifier, apart from leading to higher water content in the beads will also enhance cell nucleation, reduce flammability and increase the mechanical properties of the foam. Brominated cyclic compounds are still the major flame retardants for polystyrene foam such as hexabromocyclododecane, tetrabromoethylcyclohexane and brominated cyclic allyl ethers. Addition of small amounts of organic peroxides results in obtaining the synergistic effect.

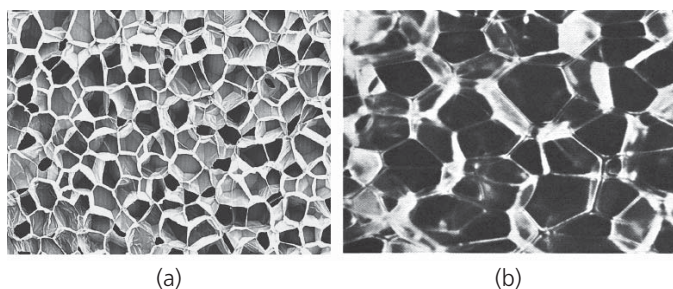
Uvod / Introduction

Polistiren i kopolimeri na temelju stirena pripadaju najvažnijoj skupini polimernih materijala.^{1,2} Zahvaljujući raznovrsnoj primjeni, lakoj prerađivosti i relativno niskoj cijeni stirenski plastomeri zauzimaju treće mjesto u ukupnoj svjetskoj potrošnji te vrste plastike. Stirenski plastomeri omogućuju izradu kompaktnih i pjenastih proizvoda, na koje otpada oko 45 % utrošenih količina.³ Za izradu pjenastih proizvoda upotrebljava se pjeneći (ekspanirajući) polistiren (PS-E).

Primjena polistirenskih plastomera ovisi o njihovoj vrsti. Najviše se upotrebljavaju kao konstrukcijski materijal (uređaji, dijelovi), a pjeneći polistiren za izradbu izolacija i ambalaže.¹⁻⁴ Pjenasti polisti-

ren (PS-E), nazvan i celularni ili ekspanzirani polistiren, porozan je plastomerni materijal ćelijaste strukture i niske gustoće, najčešće u rasponu $15\text{--}40\text{ kg/m}^3$. Zahvaljujući strukturnim svojstvima, proizvodi od PS-E-a ubrajaju se u najčvršće ćelijaste materijale, odlični su zvučni i toplinski izolatori, vrlo im je niska apsorpcije vode i propusnost za plinove i pare. Ta dobra fizikalna svojstva zadržavaju u širokom temperaturnom rasponu $-180\text{--}75\text{ }^\circ\text{C}$. Prvi patent dobivanja pjenastog polistirena suspenzijskim postupkom zaštitila je njemačka tvrtka *BASF* iz Ludwigshafena 1949. godine. Autori patenta bili su F. Stasny i R. Göth, a proizvod pod nazivom *Styropor* izložen je na sajmu plastike i gume u Düsseldorfu 1952. Istodobno je američka tvrtka *Dow Chem. Co.* objavila proizvodnju pjenećeg polistirena ekstruzijskim postupkom pod nazivom *Styrofoam*. Te su tvrtke i danas najveći proizvođači i vlasnici PS-E licencijskih postupaka u svijetu. PS-E pod nazivom *Okipor* proizveden je u *Organskoj kemijskoj industriji, OKI*, Zagreb, 1965. godine. Od pojave PS-E-a njegova proizvodnja i primjena u stalnom je porastu, ponajprije u SAD-u, Japanu i europskim zemljama, a u posljednje vrijeme i u drugim dijelovima svijeta. Danas se u Hrvatskoj (*DIOKI*) godišnje proizvodi $15\ 000\text{ t}$ PS-E-a (Zagreb) i planira se povećanje proizvodnje izgradnjom novog pogona u Omišlju kapaciteta $50\ 000\text{ t}$ godišnje.

Pjeneći polistiren dobiva se natapanjem, impregniranjem polistirenskog zrnja procesom suspenzijske polimerizacije stirena^{6,7} ili tijekom ekstrudiranja⁸ pogodnim pjenilima, kemijski neutralnim plinom ili lako hlapljivim kapljevina. Zagrijavanjem ekspandiraju materijal u sustav zatvorenih, zrakom ispunjenih i saću sličnih povezanih ćelija do željene gustoće i oblika, koje su i do trideset puta veće od početnog volumena i s golemim brojem od $1,0\text{--}1,5\cdot 10^6$ ćelija/ cm^3 promjera $100\text{--}500\ \mu\text{m}$ (slika 1),^{4,7} pa sadržavaju $90\text{--}97\%$ plinovite faze.

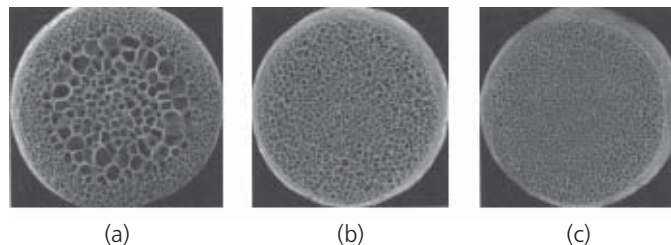


SLIKA 1 - Presjek ćelija pjenastog polistirena snimljen pretražnim elektronskim mikroskopom: a - manje povećanje, b - veće povećanje^{5,7}

FIGURE 1 - Cross-section of polystyrene foam performed by scanning electron microscopy: a - lower magnification, b - higher magnification^{5,7}

Od mnoštva pjenila najpogodniji su izomeri pentana, heksan, metilen-klorid, klor-fluor ugljikovodici, CO_2 i dr. Prva i vrlo učinkovita pjenila bili su klor-fluor ugljikovodici, ali su napušteni zbog štetnog djelovanja na okoliš; inicijatori su razgradnje ozonskog sloja. Inertni plinovi kao N_2 i CO_2 male su učinkovitosti zbog slabe topivosti u polistirenskoj osnovi. Stoga su danas najvažnija pjenila u proizvodnji PS-E-a niži alifatski ugljikovodici, posebice izomeri pentana. Međutim, velik im je nedostatak laka zapaljivost, a također su i ekološki vrlo nepodobni, pa će se predvidljivo u skoroj budućnosti njihova primjena zakonski sve više ograničavati. Pentani pripadaju skupini hlapljivih ($\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10}$) organskih spojeva (e. VOC) koji pospješuju nastajanje ozona u nižim atmosferskim slojevima. Zato se provode opsežna znanstvena i razvojna istraživanja za njihovu zamjenu. Omjer faza polimer/zrak te oblik i veličina ćelija određuju uporabna svojstva pjenastih proizvoda. Najčešće su to monodisperzne sferične poliedarske strukture, pri čemu svaka ćelija graniči s dvanaest susjednih. Tada se postiže najbolja gustoća slaganja. Primjenska

svojstva PS-E-a kao što su gustoća, čvrstoća i izolacijska svojstva, određena su vrstom i koncentracijom pjenila te procesnim čimbenicima, a broj i veličina ćelija određuju se i dodatkom tzv. nukleacijskih sredstava, od kojih je vrlo djelotvoran usitnjeni talk ili, vrlo uspješno, niskomolekulni polietilen.^{9,10} Utjecaj niskomolekulnog polietilena ($M_w\ 6770$, granatost 1,21 po molekuli, kristalnost 48 %) na veličinu ćelija pjenastog polistirena prikazana je slikom 2.



SLIKA 2 - Utjecaj koncentracije nukleacijskog sredstva, niskomolekulnog polietilena, na ćelijastu strukturu pjenastog PS-a: a - 0,0 %, b - 0,05 %, c - 0,2 %²

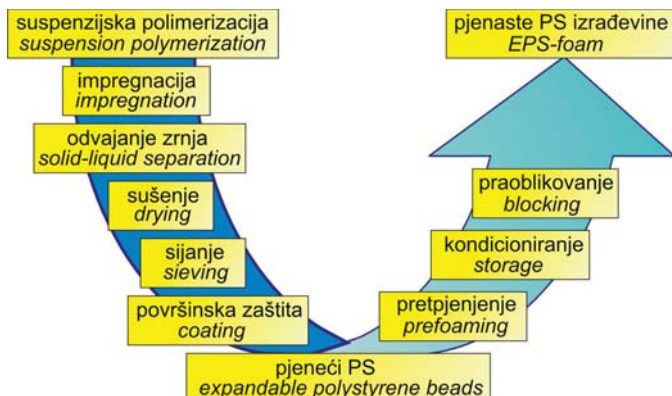
FIGURE 2 - Nucleation effect of branched polyethylene concentration on cell structure of expanded polystyrene: a - 0.0 %, b - 0.05 %, c - 0.2 %²

U posljednje vrijeme objavljeni su rezultati razvoja tzv. mikroćelijskoga pjenastog polistirena, s vrlo malom izmjerom ćelija od oko $10\ \mu\text{m}$, vrlo uske raspodjele i visoke gustoće ćelija, više od $10^9\ \text{cm}^{-3}$. Ta se struktura postiže dodatkom ugljikovih nanovlakana tijekom polimerizacije stirena, koja poslije djeluju kao nukleacijsko sredstvo. Dobiiven je vrlo lagan materijal, bitno poboljšanih mehaničkih svojstava i dimenzijske postojanosti u usporedbi s klasičnim PS-E-om.¹¹ Smatra se da će mikroćelijasti pjenasti polistiren znatno proširiti dosadašnja područja uporabe PS-E-a.

Procesi proizvodnje pjenećeg polistirena nisu se bitno mijenjali niz godina. Pretežno se proizvodi preinačenim postupkom suspenzijske polimerizacije u dva stupnja. U prvom stupnju dobivaju se polistirenske čestice odgovarajućega granulometrijskog sastava, a u drugom stupnju ugrađuje se pogodno pjenilo. Cjelovit slijed suspenzijskog procesa po fazama postupka prikazan je slikom 3. Impregniranje se provodi na dva načina. Tzv. *dvostupnjeviti postupak* zahtijeva najprije sušenje i sijanje zrnja, a zatim impregnaciju odabrane frakcije, dok *jednostupnjeviti postupak* zahtijeva usku raspodjelu dobivenoga polistirenskog zrnja. Polimerne čestice pri tlaku pentana od oko 8 bara i temperaturi koja je iznad staklišta (T_g) polistirena (do $120\text{ }^\circ\text{C}$) za nekoliko sati apsorbiraju $6\text{--}8\%$ plina. Količina pentana može se smanjiti na $3\text{--}4\%$, ali se tada dobivaju materijali veće gustoće. Pretpjenjenje impregniranog zrnja pretihodi neposrednoj preradbi, a provodi se zagrijavanjem vodenom parom u jednostavnim posudama, pretpjenilicama. Izrađevine se dobivaju daljnjim zagrijavanjem pregrijanom vodenom parom u odgovarajućim kalupima pri temperaturi $120\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ i vremenu od nekoliko minuta. Promjenom količine materijala u istom volumenu zatvorenoga kalupa postiže se željena gustoća izrađevina od pjenastog polistirena.^{2,4}

Drugi način dobivanja pjenastog polistirena izravno je uvođenje lakohlapljive kapljive u taljevinu PS-a, u posebnim ekstruderima, nakon čega slijedi hlađenje i granuliranje. Daljnja obradba obavlja se na isti način kao što je opisano za materijal dobiven u suspenziji. Uz navedena dobra svojstva, osnovni je nedostatak polistirena, a posebno pjenastih materijala, njihova razmjerno laka zapaljivost i gorivost.¹² U uvjetima izgaranja, već pri temperaturama iznad $600\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do pirolitičke razgradnje polistirena, uz razvijanje velikih količina vrlo gorivih plinova i para. Taj je proces znatno brži kod pjenastih materijala u usporedbi s kompaktnima, s obzirom na

njihovu mnogo veću dodirnu površinu. Smanjena gorivost osnovni je preduvjet široj primjeni tih materijala, posebno u građevinarstvu, prometnim djelatnostima i izolaciji strojeva i uređaja, što se propisuje i sve zahtjevnijim zakonskim odredbama.



SLIKA 3 - Slijed postupaka proizvodnje pjenećeg polistirena i pjenastih PS izrađevina^{2,4}

FIGURE 3 - Schematic diagram of the expanded polystyrene production and manufacturing of foamed PS-products^{2,4}

U ovom radu prikazan je razvoj novih postupaka proizvodnje pjenećeg polistirena, posebice jednostupnjevit proces suspenzijske polimerizacije stirena, primjena difunkcionalnih inicijatora i zamjena pjenila na temelju pentana vodom. Opisani su postupci ugradnje vode u polistirensko zrnje hidrofilnim dodatcima, kao i odgovarajući procesi pjenjenja, a zatim i preinake njegovih svojstava kopolimerizacijom s funkcionalnim monomerima. Također, prikazan je postupak dobivanja PS-E-a smanjene gorivosti.

Suspenzijska polimerizacija / Suspension polymerization

Suspenzijska polimerizacija je proces u kojem se reakcija polimerizacije zbiva u česticama monomera dispergiranim u vodenoj medij, najčešće u omjeru monomer/voda = 0,5...1,0, a nakon završetka reakcije dobiva se suspenzija krutih čestica polimera veličine 0,1...5 mm.¹³⁻²⁰ Pri proizvodnji PS-E-a od posebne je važnosti dobivanje polistirenskog zrnja uske razdiobe veličina čestica, jer o njoj ovise mnoga mehanička svojstva.²¹⁻²⁴ Inicijatori su uobičajeno peroksidi ili azospojevi topivi u monomeru, a reakcija je kinetički istovrsna polimerizaciji u masi. Velika prednost polimerizacije u suspenziji, u odnosu prema polimerizaciji u masi, upravo je laka izmjena topline i jednostavno namještanje temperature procesa egzotermne reakcije. Također, niska viskoznost sustava stalna je tijekom cijele reakcije, a određena je viskoznošću kontinuirane, vodene faze. Dodatna je prednost i jednostavno odvajanje nastalih polimernih čestica. Glavni je nedostatak suspenzijskih polimerizacija mogućnost gubitka stabilnosti disperzije monomer-polimer spajanjem čestica u veće nakupine, odnosno njihove potpune koalescencije, što često dovodi do sljepljivanja ukupne mase u reaktoru. Stabilnost suspenzije postiže se prije svega stvaranjem zaštitnog sloja stabilizatora oko čestica monomer-polimer kojim se sprječava njihovo spajanje. Stabilizatori suspenzijskih polimerizacija ponajprije su vodu topljivi prirodni i sintetički polimeri, kao što su poli(vinil-alkohol), poli(vinil-pirolidon) i metilceluloza, a zatim skupina netopivih soli, od kojih su najpoznatiji kalcijevi, magnezijevi i barijevi fosfati, sulfati i karbonati, kao i bentoniti.²⁵⁻²⁸ Njihova se djelotvornost povisuje dodatkom malih koncentracija površinski aktivnih tvari kao što je dodecilbenzen sulfonat. Djelotvornost stabilizacijskog sustava određena je vrstom i koncentracijama anorganskih soli i

površinski aktivne tvari, načinom i vremenom njihova dodavanja, kada se postižu optimalni uvjeti s obzirom na veličinu i razdiobu nastalih polimernih čestica.

Postoji niz međuovisnosti veličine zrnja dobivene procesom suspenzijske polimerizacije o obliku, promjeru reaktora i djelotvornosti miješanja. Prema H. Hopffu,²⁹ srednji promjer zrnja nastalog polimera u kotlastom reaktoru funkcija je promjera reaktora (D) i miješalice (L), omjera faza monomer-voda (ϕ), omjera početne viskoznosti (η_M) prema viskoznosti vodene faze (η_w), omjera gustoće monomera (ρ_M) prema gustoći vode (ρ_w) te veličine Reynoldsova (Re), Froudeova (Fr) i Weberova (We) broja (značajke):

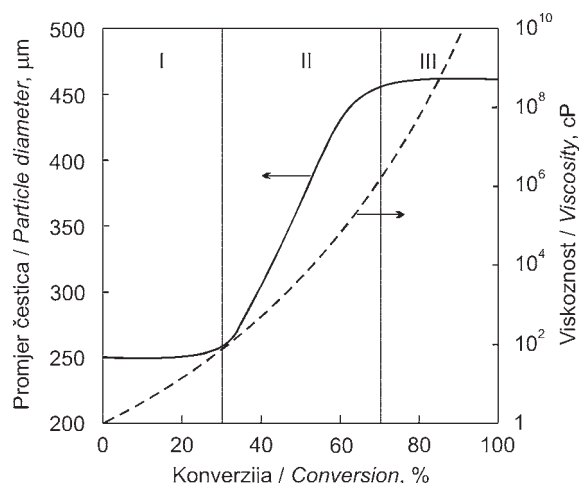
$$\bar{d} = f\left(\frac{D}{d_m}, \Phi, \frac{\eta_M}{\eta_w}, \frac{\rho_M}{\rho_w}, Re, Fr, We\right) \quad (1)$$

a dimenzijskom je analizom utvrdio da je:

$$d = K \cdot n^{1,5} \quad (2)$$

gdje je K odgovarajuća konstanta, a n brzina miješanja (s^{-1}).

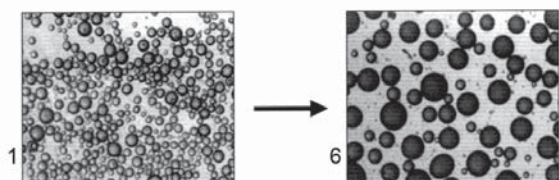
Proces suspenzijske polimerizacije stirena³⁰⁻³⁵ može se razvrstati u tri odvojena stupnja s obzirom na konverziju monomera u polimer, kako je to prikazano slikom 4.



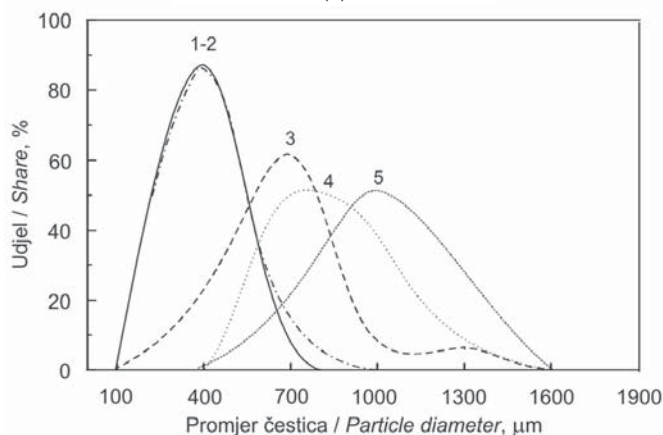
SLIKA 4 - Ovisnost viskoznosti disperzne faze i promjera čestica o konverziji monomera tijekom suspenzijske polimerizacije stirena³⁴
FIGURE 4 - The dependence of viscosity and particle dimension on conversion in styrene suspension polymerization³⁴

U prvom stupnju, pri vrlo niskoj viskoznosti disperzne faze ($\eta < 1,0 \text{ mm}^2/\text{s}$), do razlika u raspodjeli veličine čestica dolazi zbog ravnoteže između njihovih spajanja. S porastom konverzije raste i viskoznost do određene kritične vrijednosti ($\eta_{cr} \approx 1,0 \text{ mm}^2/\text{s}$) kada prevlada koalescencija pa veličina čestica postupno raste (tzv. točka lijepljenja). Međutim, u prisutnosti stabilizatora dolazi do porasta veličine čestica postupno s porastom viskoznosti disperzne faze. U trećem stupnju, pri konverziji od oko 67 % i vrlo visokoj viskoznosti čestica stiren/polistiren od oko $\eta_{cr} \approx 10^3 \text{ mm}^2/\text{s}$, zaustavlja se proces koalescencije zbog električnog odbijanja čestica koje poprimaju konačnu veličinu (e. *particle identity point*) do potpune konverzije.³⁶ Utjecaj stabilizatora disperzije važan je samo u drugom stupnju. Razdioba veličine polistirenskih čestica u ovisnosti o konverziji pri suspenzijskoj polimerizaciji stirena uz trikalcijski fosfat kao stabilizator prikazana je slikom 5.³⁶

Proizvodnja pjenećeg polistirena jednostupnjevitim suspenzijskim postupkom najčešće se provodi uz smjesne monofunkcionalne peroksidne inicijatore, prema temperaturnom slijedu prikazanom na slici 6.² Pri konverziji monomera višoj od 80 % dodaje se pjenilo i nakon nekoliko sati postiže se potpuna konverzija stirena i zahtijevani sadržaj pentana.



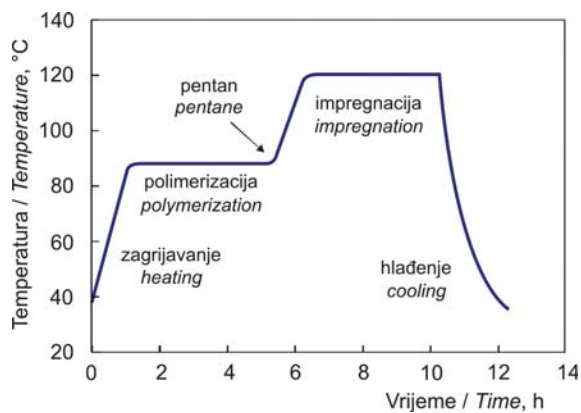
(a)



(b)

SLIKA 5 - Mikroskopska snimka (a) i ovisnost razdiobe (b) veličine čestica polistirena o konverziji: (1) 24%; (2) 44%; (3) 51%; (4) 57%, (5) 70% i (6) 100% konverzije³⁶

FIGURE 5 - The microscopic view (a) and dependence of particle size distribution (b) on conversion in styrene suspension polymerization: (1) 24%; (2) 44%; (3) 51%; (4) 57%, (5) 70% and (6) 100% conversion³⁶



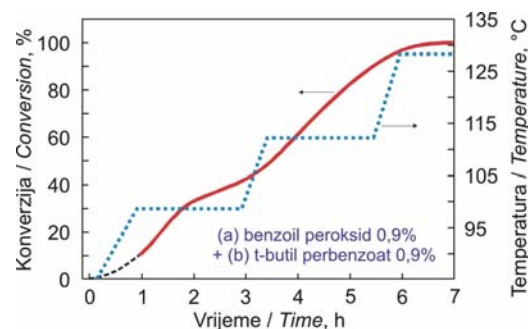
SLIKA 6 - Jednostupnjeviti postupak dobivanja pjenećeg polistirena²

FIGURE 6 - One-step process of expandable polystyrene production²

Najvažniji inicijatori radikalnih polimerizacija u proizvodnji vinilnih polimera, posebice polistirena, monofunkcionalni su inicijatori^{2,20-33} kao što su dibenzoil peroksid i azobisisobutironitril, ili njihove smjese kao što je smjesa dibenzoil-peroksida i terc-butyl-perbenzoata. Odabirom odgovarajuće smjese inicijatora, koji se razlikuju u vremenima poluraspada, dobiva se stalni omjer primarnih inicirajućih slobodnih radikala prema koncentraciji monomera. Na taj način postiže se odgovarajuća brzina reakcije polimerizacije i potpuna konverzija monomera u polimer s vrlo malim sadržajem ostatnog monomera, manjim od 500 ppm, uz odgovarajuću molekulnu masu, $M_{w,r}$ od oko 180 kg/mol (slika 7).²

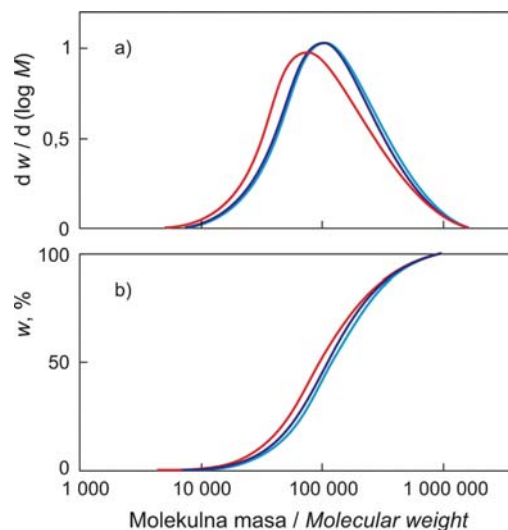
Znatan je utjecaj molekulne mase na svojstva pjenastog polistirena, a poželjna je simetrična raspodjela bez većeg udjela vrlo visokih i

niskih vrijednosti. Većim vrijednostima molekulne mase povećava se čvrstoća ćelija i materijala, a manjim vrijednostima olakšava difuzija pjenila i pjenjivost. Molekulne mase i raspodjele masa za tri svojstvena uzorka uzastopne suspenzijske polimerizacije stirena u proizvodnji pjenećeg materijala prikazane su na slici 8.²⁷



SLIKA 7 - Utjecaj smjesnih monofunkcionalnih inicijatora na tijek suspenzijske polimerizacije stirena²

FIGURE 7 - The influence of monofunctional initiators mixture on the course of styrene suspension polymerization²



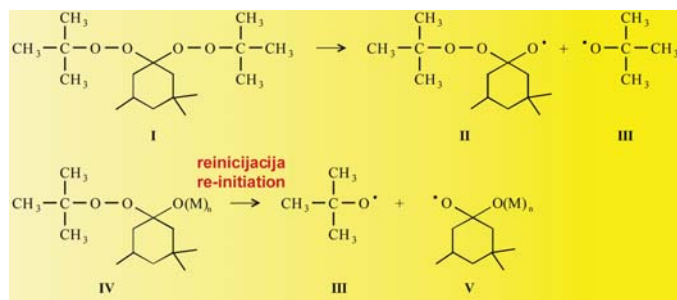
SLIKA 8 - Raspodjela molekularnih masa polistirena određena metodom kromatografije isključenjem po veličini: a) diferencijalna i b) integralna²⁷

FIGURE 8 - Molecular weight distribution of polystyrene samples obtained by size exclusion chromatography: a) differential and b) integral²⁷

Monofunkcionalni i difunkcionalni peroksidni inicijatori / Monofunctional and bifunctional peroxide initiators

Velik napredak u kinetici radikalnih polimerizacija postignut je uporabom difunkcionalnih inicijatora.³⁷⁻³⁹ Za razliku od monofunkcionalnih sustava, oni sadržavaju dvije nestabilne funkcionalne skupine (peroksi ili azo) koje su različite sklonosti prema toplinskoj razgradnji. Općenito, dvije su vrste difunkcionalnih inicijatora: (i) simetrični difunkcionalni inicijatori koji sadržavaju dvije nestabilne skupine jednake postojanosti i (ii) nesimetrični difunkcionalni inicijatori koji sadržavaju 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 inici-

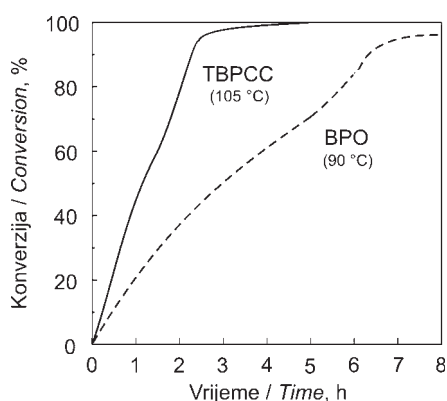
jaciju i reinicijaciju. Slijed raspada simetričnoga difunkcionalnog peroksidnog inicijatora 1,1-di(*tert*-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksana (I) prikazan je slikom 9. U prvom stupnju raspadom samo jedne peroksidne skupine nastaju dva primarna radikala (II i III), a naknadnim raspadom druge peroksidne skupine makroperoksida (IV) iznova nastaje primarni radikal (III) uz makroradikal (V).³⁹



SLIKA 9 - Raspad difunkcionalnoga peroksidnog inicijatora 1,1-di(*tert*-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksana tijekom reakcije polimerizacije stirena³⁹

FIGURE 9 - Decomposition of bifunctional peroxyde initiator 1,1-bi(*tert*-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane) during styrene polymerization³⁹

Praktična prednost uporabe takvih inicijatora u usporedbi s monofunkcionalnim inicijatorima proizvodnja je polimera velikih molekularnih masa uske raspodjele i velike brzine reakcije. Zato se vrijeme procesa može bitno skratiti bez potrebe mijenjanja reaktorskog sustava. Utjecaj vrste inicijatora na tijek reakcije polimerizacije stirena u suspenziji i njegove impregnacije sa 7,5 mas. % pentana, uz monofunkcionalni (benzoi peroksid, BPO) i difunkcionalni (1,1-di(*tert*-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksan, TBPCC) prikazan je slikom 10, a njihov utjecaj na molekularnu masu slikom 11.³⁹ Vidljivo je da se uz difunkcionalni inicijator postiže konverzija veća od 95 % već tijekom odvijanja reakcije od dva sata, što je skraćeno vrijeme procesa polimerizacije veće od 50 % u usporedbi s monofunkcionalnim inicijatorom, benzoi peroksidom.

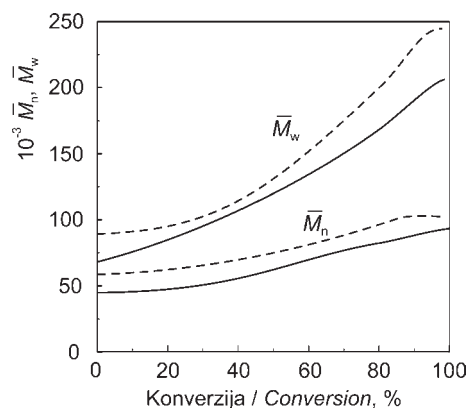


SLIKA 10 - Utjecaj vrste inicijatora, benzoi peroksida (BPO) i 1,1-di(*tert*-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksana (TBPCC), na konverziju stirena u suspenzijskoj polimerizaciji³⁹

FIGURE 10 - The influence of the type of initiator, benzoyl peroxide (BPO) and 1,1-bi(*tert*-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane) (TBPCC), on the conversion in styrene suspension polymerization³⁹

Također, dobivaju se više vrijednosti molekularnih masa, pri čemu nema bitne promjene u širini njihove razdiobe (slika 11).³⁹

Nedostatak difunkcionalnih peroksidnih inicijatora prema monofunkcionalnima, njihova je viša cijena i manji izbor u temperaturnim područjima poluraspada, što je i osnovna zapreka njihovoj većoj primjeni.



SLIKA 11 - Utjecaj vrste inicijatora, BPO (—) i TBPCC (- - -), na molekularnu masu polistirena dobivenoga suspenzijskom polimerizacijom³⁹

FIGURE 11 - The dependence of the initiator type, BPO (—) and TBPCC (- - -), on molecular weight of polystyrene produced by suspension polymerization³⁹

Procesi impregnacije / Impregnation processes

Ugradnja plinova i lakohlapljivih kapljčina u čvrste polimerne sustave kao što je polistiren moguća je zahvaljujući slobodnom volumenu, odnosno međumolekulnom prostoru kao posljedici statističke konformacije makromolekule, posebice u amorfnim polimerima.^{1-5,40} Ukupni volumen (*V*) makromolekulnog sustava je suma zauzetoga (*V_{occ}*) i slobodnog volumena (*V_f*):

$$V = V_{occ} + V_f \tag{3}$$

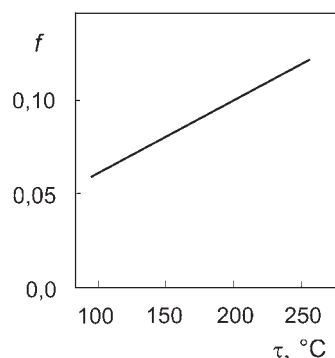
V_{occ} je prostor koji zauzima makromolekula i u koji ne mogu prodrijeti druge molekule normalnih toplinskih energija. Sukladno teoriji šupljina, slobodni volumen dan je izrazom:

$$V_f = N_h \cdot v_h \tag{4}$$

gdje je *N_h* broj i *v_h* volumen šupljina. Prema modelu ćelije i jednadžbi Simha-Somcynskog:

$$V_f = (\omega^{1/3} - 2^{-1/6} V_{occ} + 2^{-1/6} V_{occ}^{1/3} (1-y))^3 \tag{5}$$

gdje je *ω* volumen ćelije, a *y* volumni udjel koji zauzima segment molekule. Udjel slobodnog volumena polistirena u ukupnom volumenu, *f* = (*V*-*V_{occ}*) / *V*, ovisi djelomice o molekularnoj masi i znatnije o temperaturi, kako je to prikazano, za temperature više od njegova staklišta (100 °C), slikom 12.⁴⁰



SLIKA 12 - Slobodni volumen polistirena u ovisnosti o temperaturi⁴⁰

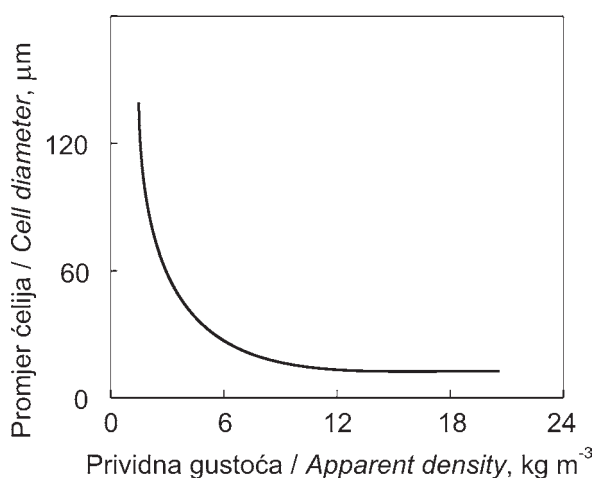
FIGURE 12 - Free volume of polystyrene at various temperatures⁴⁰

U procesu impregnacije polistirena pentanom dokazano je da pjenilo zaposjeda postojeće praznine i ne prodire između lanaca makromolekula.⁴¹ Teorijski udjel pentana koji se apsorbira pri staklištu polistirena uz slobodni volumen od 13 % daje graničnu vrijednost od 6,5 mas. % pentana, dok slobodni volumen dopušta sadržaj pentana od 8,5 mas. %. Nađena optimalna količina pentana

u visokomolekulnom polistirenu je 6,3...7,3 mas. %. Višak pentana prodire između polistirenskih lanaca i dovodi do neželjenih posljedica kao što su prevelik promjer ćelija ili uništenje ćelijaste strukture. Upravo zbog razmjerno velikoga slobodnog volumena polistiren je vrlo pogodan za pretvorbu u pjenasti materijal. Temeljni pokazatelj svojstava pjenastog polistirena je prividna gustoća, ρ . Ona neizravno pokazuje omjer čvrste i plinovite faze u materijalu, a određuje se iz gustoća polimera i pjenila i ovisi o poroznosti materijala:

$$\rho = \rho_i (1-P) + \rho_g P \quad (6)$$

gdje je ρ_i gustoća polimera, koja je jednaka omjeru mase materijala i razlike volumena materijala i volumena ćelija; P je poroznost, koja je jednaka omjeru volumena ćelija prisutnih u materijalu i volumena materijala, a ρ_g je gustoća plina u ćelijama. Za priređivanje pjenastog polistirena nužno je poznavati međuovisnost između prividne gustoće ćelije i strukture. Prividna gustoća izravno je razmjerna s prosječnim promjerom ćelija polistirena i ta ovisnost ima oblik hiperbole, kao što je prikazano na slici 13.⁴¹



SLIKA 13 - Međuovisnost prividne gustoće i veličine ćelija pjenastog polistirena⁴¹

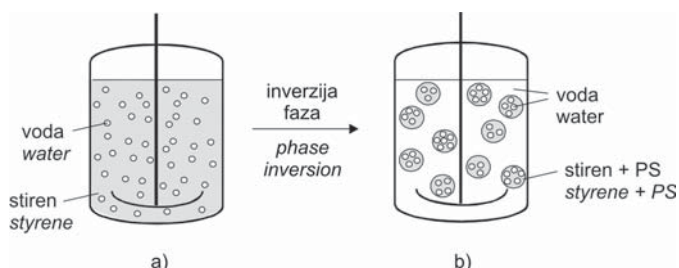
FIGURE 13 - The relation between apparent density and cell dimension in expanded polystyrene⁴¹

Vrijednosti prividnih gustoća su od 5 kg/m³ (ispod kojih suvremena tehnologija ne može prirediti pjeneći polistiren) pa sve do oko 200 kg/m³ za materijale posebne namjene. Najčešće su u uporabi polistireni prividnih gustoća 15...40 kg/m³, što su vrlo niske vrijednosti u usporedbi s prividnom gustoćom kompaktnog polistirena 800...900 kg/m³, pa je prisutnost plinovite faze ujedno jeftina zamjena za relativno skup polimer.

Pjenila polistirena na temelju vodenih sustava / Water as expanded agent for polystyrene

Kako je navedeno, danas se obavljaju opsežna istraživanja zamjene pentana drugim ekološki prihvatljivim pjenilima, ponajprije vodenim sustavima (e. *water expandable polystyrene*, WEPS). Klasičnom suspenzijskom polimerizacijom nije moguće ugraditi vodu u hidrofobne polistirenske čestice. Međutim, nađeno je i opisano u većem broju znanstvenih i stručnih radova, kao i patentnih prijava, da je to moguće postići provedbom procesa u dva stupnja i ugradnjom hidrofilnih skupina u polistirenske molekule.⁴¹⁻⁵² Prvi postupak zamjene pentana vodenim sustavima (WEPS) razvio je P. Lemstra sa suradnicima⁵¹ ugradnjom vode u prvom stupnju polimerizacije stirena u masi, do niskih konverzija (oko 30 %) uz djelotvorne emulgatore kao što je bis(2-etilheksil) sulfosukcinat, i inicijatora topivih u stirenu (dibenzoil peroksid i di-*t*-butilperoksibenzoat). Ti se emulgatori sastoje od hidrofilnih i hidrofobnih skupina u omjeru od 3 do 6 i ne sadržavaju reaktivne skupine kao što su

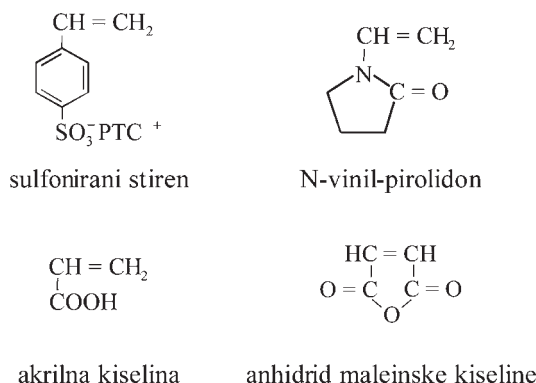
dvostruke veze i slično. Zatim se, u drugom stupnju, prevođenjem u suspenziju i uz odgovarajući stabilizator, npr. poli(vinil-alkohol), hidroksietil celulozu i druge, proces vodi do potpune konverzije. Dobiva se polimerno zrnje s oko 10 mas. % vode. Shematski prikaz procesa dan je na slici 14, a dobiva se i simetrična razdioba čestica polimernog zrnja s prosjekom od oko 1 mm.⁴¹⁻⁴⁴



SLIKA 14 - Shematski prikaz ugradnje vode u polistirensko zrnje: a) polimerizacija stirena u masi (emulzija voda/stiren), b) suspenzijska polimerizacija⁵¹

FIGURE 14 - Schematic presentation of incorporation of water in the polystyrene particles: a) polymerization of styrene in bulk, b) suspension polymerization⁵¹

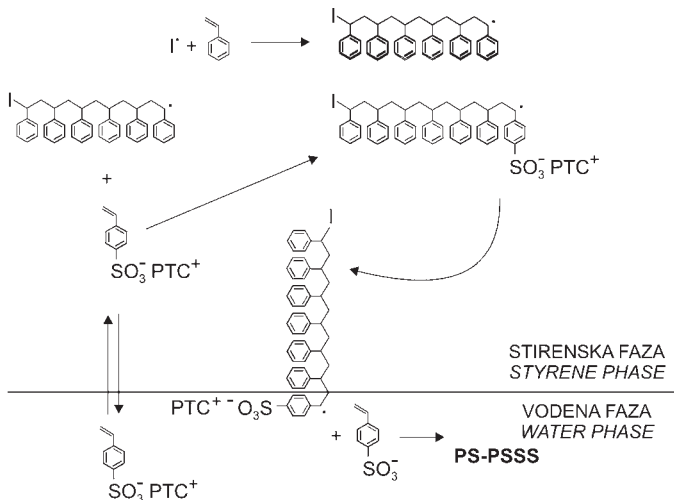
Ugradnja vode provodi se i reakcijom kopolimerizacije stirena i odabranoga polarnog komonomera. Zahvaljujući hidrofilnosti kopolimera dobivena zrnja sadržavaju do 15 % ugrađenih homogeno raspoređenih vodenih čestica. Od velikog broja polarnih monomera, najčešći su derivati stirena s polarnim skupinama, a zatim vinilacetat, metakrilna kiselina, vinil-pirolidon i vinil-eteri te anhidrid maleinske kiseline:



Također se izravno upotrebljava i škrob ili njegove modifikacije djelomičnom eterifikacijom ili esterifikacijom hidroksilnih skupina, pri čemu je vrlo velika hidrofilnost dobivena cijepljenom kopolimerizacijom škroba na polistirenske molekule uz anhidrid maleinske kiseline.⁴⁶⁻⁴⁹ Na taj se način postiže zahtijevana mješljivost škroba i polistirena. P. Lemstra⁵¹ je tijekom procesa polimerizacije priredio *in situ* polistiren s hidrofilnim skupinama (PS-PSSS) bločnom kopolimerizacijom stirena i Na-soli 4-vinilbenzensulfonske kiseline (1 mas. %), uz peroksidne inicijatore topive u stirenu. Reakcijski mehanizam prikazan je slikom 15.⁵²

Postoje i radovi koji opisuju slično djelovanje modificiranih slojevitih silikata u obliku nanokompozita s polistirenom, najčešće montmorilonita obrađenoga organskim tenzidima.²⁴ Morfološka struktura i svojstva nanokompozita bitno ovisi o raspodjeli nanočestica u polimernoj osnovi. Jednolika raspodjela postiže se obradom površine nanočestica organskim tenzidima ugradnjom hidrofilnih skupina kao što je već navedeni di(2-etil-heksil) sulfo-sukcinat. Proces se odvija također u prvom stupnju polimerizacijom stirena u masi uz emulgiranu vodu s natrijevim montmorilonitom, a zatim u drugom stupnju u suspenziji. Osim ugradnje vodenih čestica nanokompozitni ma-

terijal poboljšava i druga svojstva pjenastomu materijalu, povećava čvrstoću, smanjuje propusnost za plinove i pare te smanjuje gorivost materijala. Nanočestice montmorilonita ujedno djeluju kao jezgre nukleacije pri nastajanju homogenih ćelija pjenastog materijala. Shematski prikaz procesa dan je slikom 16.⁵²



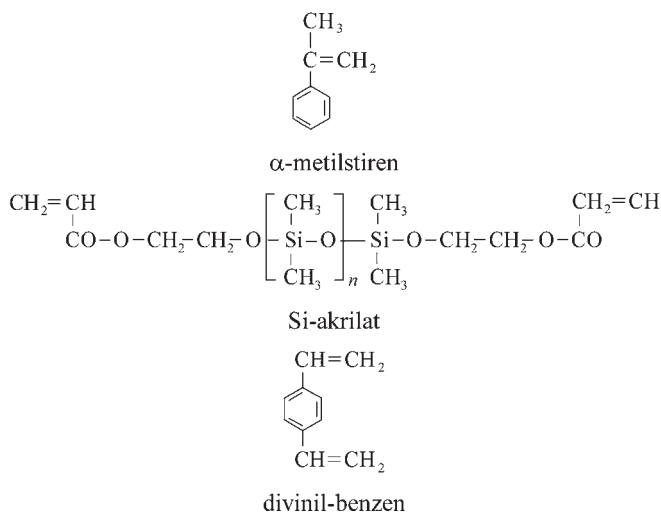
SLIKA 15 - Reakcijski mehanizam nastajanja bločnog kopolimera PS/PSSS⁵¹

FIGURE 15 - Reaction mechanism for the formation of a PS / PSSS block copolymer⁵¹

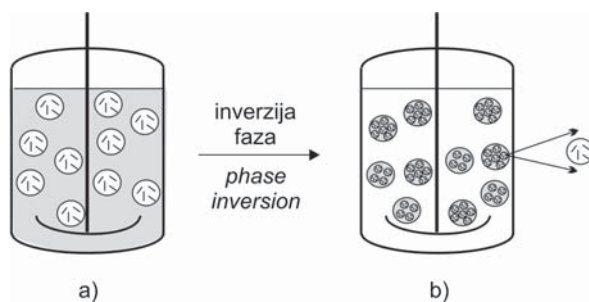
Dobivena su sferična polimerna zrnja s homogenom raspodjelom čestica vode ($d \sim 5\mu\text{m}$) do 10 % (7...9 %). Ekspandiranjem s vrućim zrakom pri 135 °C dobiven je pjenasti materijal s homogenim zatvorenim ćelijama gustoće oko 40 kg/m³.

Poboljšanja svojstava PS-E-a / Improvement of PS-E properties⁵³⁻⁵⁵

Poboljšanje svojstava pjenastog polistirena najčešće se postiže reakcijama kopolimerizacije stirena i manjih udjela (0,1...5 mas. %) odgovarajućega funkcionalnog komonomera, α -metilstirena, Si-akrilata, divinil-benzena i sl.:



kao i procesom u suspenziji uz impregnaciju pentanom i uobičajenim nastavkom procesa. Tako se dodatkom α -metilstirena povisuje staklište PS za nekoliko stupnjeva. Dodatkom silikonskog monomera poboljšava se savitljivost, oksidacijska, toplinska i UV postojanost, kao i biokompatibilnost, a smanjuje propusnost za plinove i pare. Ugradnjom manjih udjela divinil-benzena dolazi do blagog umreživanja i poboljšanja mehaničkih svojstava.

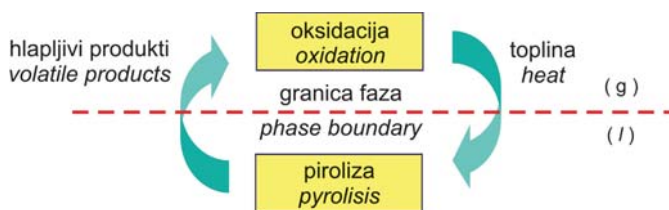


SLIKA 16 - Shematski prikaz procesa ugradnje vode i montmorilonita u polistirensko zrnje: a) polimerizacija stirena u masi (emulzija vode i montmorilonita u stirenu), b) suspenzijska polimerizacija; čestice: voda (□), St/PS (■), Na⁺-MMT (/)⁵²

FIGURE 16 - Schematic presentation of incorporation of water and montmorillonite in polystyrene particles: a) polymerization of styrene in bulk, b) suspension polymerization; water (□), St/PS (■), Na⁺-MMT (/)⁵²

Gorivost pjenastog polistirena / Flammability of expanded polystyrene

Polimeri su pretežno organske tvari te su pri povišenim temperaturama, uobičajeno višima od 300 °C, podložni nagloj razgradnji uz nastajanje niskomolekulnih plinovitih i kapljevutih spojeva, često vrlo zapaljivih, a kod nekih materijala korozivnih i otrovnih. Takvo ponašanje većinu polimera svrstava u zapaljive materijale i ograničava im primjenu u mnogim područjima, ponajprije u građevinarstvu, zrakoplovnoj industriji, brodogradnji, proizvodnji kabela, u električnim i elektroničkim uređajima. Povišeni zahtjevi na smanjenje gorivosti sintetičkih i prirodnih vlakana postavljaju se i u tekstilnoj industriji. Stoga se od prvih primjena provode i modifikacije polimernih materijala radi smanjenja njihove gorivosti.^{7,56,57} Proces gorenja polimera sličan je gorenju niskomolekulnih ugljikovodika i odvija se tipičnim mehanizmom lančanih reakcija uz sudjelovanje slobodnih radikala. Karakteriziran je ciklusom u kojem u prvom stupnju dolazi do toplinske razgradnje čvrstoga polimernog materijala u niskomolekulne kapljevite proizvode (kondenzna faza), a zatim u plinove i pare (plinska faza) koji izgaraju u prisutnosti kisika, kako je to na jednostavan način prikazano slikom 17.⁵⁶



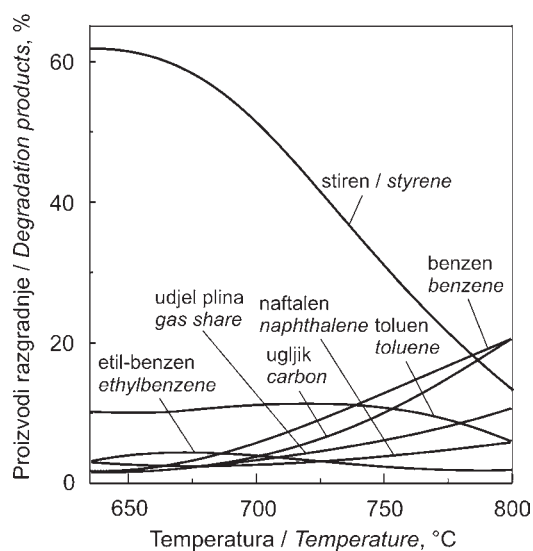
SLIKA 17 - Shematski prikaz gorenja polimera⁵⁶

FIGURE 17 - Schematic diagram of polymer combustion⁵⁶

Uz toplinsku, vrlo često dolazi i do termooksidacijske razgradnje, pretežno kapljevutih proizvoda kondenzne faze, što ovisi o vrsti materijala i uvjetima procesa. Nedovoljnom koncentracijom kisika na površini materijala smanjuju se oksidacijski procesi u kondenznoj fazi. Povišenjem temperature polimernih materijala iznad 300 °C naglo se ubrzavaju navedene reakcije i tada se taj proces naziva «pirolitičkom razgradnjom». Proizvodi razgradnje, osim o vrsti polimera, ovise o temperaturi, kako je to prikazano na slici 18 za razgradnju polistirena.⁷

Ćelijasti polimerni materijali zbog vrlo velike površine ponašaju se bitno drukčije od konvencionalnih, kompaktnih polimernih materijala.^{57,58} Pri visokim temperaturama plinoviti razgradni produkti iznad površine izgaraju neovisno, slično parama kapljevina ili plinova

vima. Međutim, ćelijasti, celularni materijali imaju niske vrijednosti tzv. toplinske tromosti ($k \cdot \rho \cdot c_p$) (tablica 1) i pri izgaranju za dovoljno tanak sloj (l) ponašaju se kao kapljevita goriva, ($h \cdot l / k$) < 0,1, gdje je h koeficijent prijenosa topline ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$).



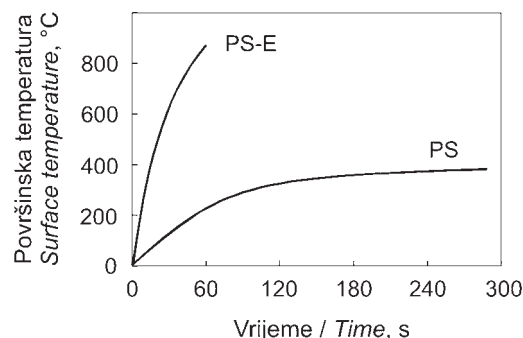
SLIKA 18 - Ovisnost proizvoda pirolitičke razgradnje polistirena o temperaturi⁷

FIGURE 18 - The dependence of pyrolytic polystyrene degradation on temperature⁷

Iz navedenih vrijednosti također slijedi da vrijeme (t_i) potrebno za postizanje temperature zapaljenja (T_i) ovisi o površinskoj temperaturi PS (T_s), kako je to prikazano slikom 19.⁵⁷

Smanjenje gorivosti polimernih materijala temelji se na zaustavljanju, inhibiciji jednoga ili više stupnjeva u ciklusu procesa izgaranja (slika 17). Bez obzira na ispitnu metodu, konačni rezultat mora biti smanjenje brzine prijenosa topline na čvrsti polimer, što smanjuje ili potpuno zaustavlja proces toplinske razgradnje i nastajanja gorivih produkata.⁵⁶⁻⁶⁰ Inhibicija procesa provodi se dodavanjem određenih kemijskih spojeva temeljnom polimeru, *usporavala gorenja*, koji se nazivaju i *retardatorima* ili *inhibitorima*, koji fizičkim djelovanjem ili kemijskim reakcijama zaustavljaju proces. Usporavala gorenja reagiraju s proizvodima razgradnje polimera ili u plinovitoj ili kondenznoj fazi, a neki djeluju u obje faze. U mnogim slučajevima djelotvornost im se povećava s prisutnošću drugih spojeva, *sinergista*, koji sami ne pokazuju veću aktivnost u procesu smanjenja gorivosti. Usporavala gorenja pretežno su spojevi koji pripadaju III., IV. ili VII. skupini kemijskih elemenata periodnog sustava. Njihovo djelovanje može utjecati na smanjenje dodirne površine s kisikom, na proces pirolitičke razgradnje ili na mehanizme procesa gorenja. Primarni spojevi navedenih elemenata smanjuju gorivost polimerima sudjelovanjem u kemijskim reakcijama s proizvodima

razgradnje u plinovitoj fazi. Mogu djelovati sami, a mogu činiti i sinergijski par. Toj skupini pripadaju spojevi koji sadržavaju halogene elemente ili fosfor. Sinergisti su spojevi koji znatno poboljšavaju djelotvornost primarnih retardatora, a sami bitno ne utječu na proces izgaranja. Gorivost polistirena i pjenastog polistirena djelotvorno se smanjuje fizikalnom ugradnjom odgovarajućih retardatora procesa izgaranja.^{58,59} Treću skupinu čine anorganske soli, koje uobičajeno služe i kao inhibitori procesa gorenja. U tu skupinu pripadaju i smjese spojeva koje zagrijavanjem stvaraju pjenasti karbonizirani zaštitni sloj na polimernoj površini.⁶⁰



$$t_i = \frac{l \rho c_p}{2h} \ln \left[\frac{T_x - T_0}{T_x - T_i} \right]$$

T_x = konačna temperatura / final temperature = 800 °C

T_0 = početna temperatura / initial temperature = 20 °C

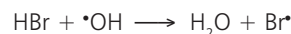
T_i = temperatura zapaljenja / ignition temperature = 300 °C

T_s = površinska temperatura / surface temperature

SLIKA 19 - Ovisnost površinske temperature o vremenu zapaljenja za polistiren (PS) i pjenasti polistiren (PS-E)⁵⁷

FIGURE 19 - The dependence of surface temperature on ignition time for polystyrene (PS) and expanded polystyrene (PS-E)⁵⁷

Organski halogeni spojevi najpoznatija su i najviše upotrebljavana za smanjenje gorivosti pjenastog polistirena,^{61,62} a poredak njihove djelotvornosti jest $J > Br > Cl > F$. Međutim, najviše se upotrebljavaju spojevi broma jer su spojevi joda skupi pa se vrlo rijetko koriste, a spojevi fluora slabo su djelotvorni. Mehanizam njihova djelovanja osniva se na stvaranju halogenovodika, koji se zatim spaja s vrlo reaktivnim hidroksilnim, odnosno vodikovim radikalima u plinovitoj fazi. Na taj način inhibiraju reakciju propagacije gorenja:



Oduzimanjem vodika iz molekula polistirena radikalima broma, ponovno nastaje bromovodik i tako se nastavlja lančana reakcija inhibicije. Utvrđeno je da i male koncentracije nekih kemijskih spojeva znatno poboljšavaju djelotvornost osnovnog retardatora.

TABLICA 1 - Toplinska svojstva polistirena (PS) i pjenastog polistirena (PS-E)⁵⁷

TABLE 1 - Typical thermal parameters of polystyrene (PS) and expanded polystyrene (PS-E)⁵⁷

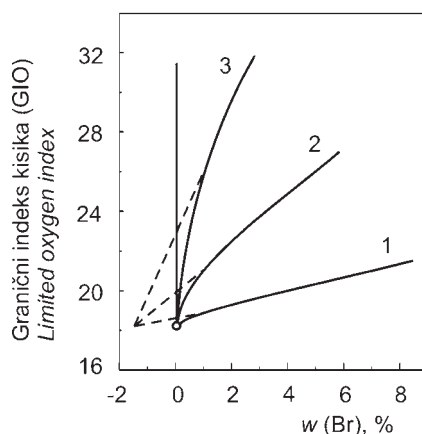
	Toplinska provodnost Thermal conductivity	Specifični toplinski kapacitet / Thermal capacity	Gustoća Density	Koeficijent prijelaza topli- ne / Thermal diffusivity	Toplinska tromost Thermal inertia
	α (W / mK)	c_p (J / kg K)	ρ (kg / m ³)	α (m ² / s)	$k_p c_p$ (W ² s / m ⁴ K ²)
PS	0,19	1420	1059	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^5$
PS-E	0,034	1520	20	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^3$

Tako npr. organski peroksidi pokazuju izrazito sinergijsko djelovanje s bromiranim organskim spojevima pri smanjenju gorivosti pjenastog polistirena. Mehanizam njihova djelovanja zasniva se na povećanju brzine nastajanja bromovodika i smanjenju molekularne mase polistirena, što dovodi i do naglog sniženja njegove viskoznosti i odvlačenja iz zone plamena. Sinergijsko djelovanje pokazuju i alkil-aril supstituirani etani, zatim kompleksne soli prijelaznih metala, neki organski spojevi koji sadržavaju dušik, sumpor, a zatim i sulfidi te oksidi teških metala. Za praktičnu primjenu kao sinergisti uz bromirane spojeve za smanjenje gorivosti najviše se upotrebljavaju organski peroksidi s dugim vremenom poluraspada.

Dosadašnjim ispitivanjima utjecaja bromiranih spojeva na gorivost polistirena utvrđeno je da su alifatski i ciklički spojevi djelotvorniji od aromatskih. S druge pak strane, aromatski spojevi toplinski su stabilniji zbog čvršće veze C-Br uslijed rezonantne stabilizacije s benzenskim prstenom, kako je to prikazano slikom 20.⁶³ Utjecaj strukture bromiranog spoja na smanjenje gorivosti polistirena prikazan je na slici 20, kao ovisnost graničnog indeksa kisika o koncentraciji aditiva, izražena masenim udjelom (%) broma u polistirenu. Granični indeks kisika (GIO)⁶³ volumni je udjel kisika u smjesi s dušikom potreban za zapaljenje ispitnog tijela pri normiranim uvjetima. Materijal je smanjene gorivosti, tzv. samogasivi materijal, kada mu je GIO > 26. Dobivene krivulje ovisnosti za aromatske bromide (1), alifatske i cikloalifatske (2), uz sinergist (3), iznad 1 % broma pokazuju linearni odnos. Za te koncentracije ovisnost se može izraziti kao:

$$\text{GIO} (\%) = 18,3 + X (\% \text{ Br} + 1,6) \quad (7)$$

gdje je X koeficijent efikasnosti uz vrijednosti: aromatski bromid 0,3; alifatski i ciklički bromidi 1,1, a uz sinergist 3,0.

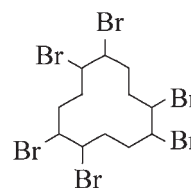


SLIKA 20 - Utjecaj koncentracije bromiranih spojeva (mas. % Br) na stupanj smanjenja gorivosti polistirena: 1-bromirani aromatski spoj, 2-bromirani alifatski (alicyklički) spoj, 3-heksabromciklododekan i peroksidni sinergist¹²

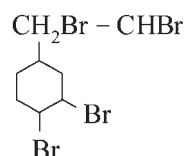
FIGURE 20 - The influence of bromine compound concentration on the limiting oxygen index for polystyrene: 1-brominated aromatic compound, 2-brominated aliphatic compound, 3-hexabromocyclododecane with peroxide synergist¹²

Heksabromciklododekan (HBCD) upotrebljava se pri brojnim postupcima za smanjenje gorivosti pjenastog polistirena. Međutim, zbog relativno visokog tališta (173 °C) uobičajeno se dodaje otapanjem u stirenu s kojim se provodi suspenzijska polimerizacija. Postupak je nepovoljan ako se zahtijevani granulometrijski sastav zrnja dobiva naknadnim sijanjem. U tom je slučaju prikladniji dibro-

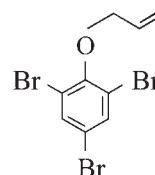
metildibromcikloheksan (DBEDBCH), jer je niskog tališta (71 °C) pa se lako ugrađuje tijekom impregnacije.⁶⁴



heksabromciklododekan
HBCD



1-(1,2-dibrom etil)-3,4-dibrom cikloheksan
DBEDBCH



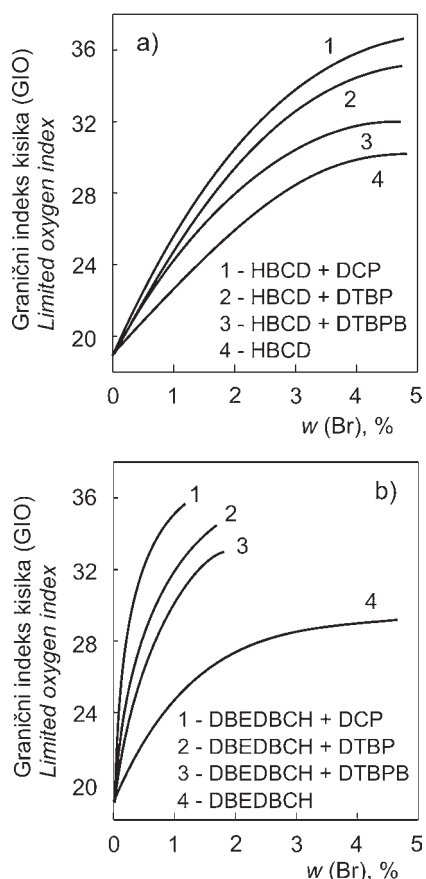
tribromfenilalileter
TBPAE

Sinergijsko djelovanje navedenih organskih peroksida i cikloalifatskih bromida, HBCD i DBEDBCH, na gorivost polistirena prikazano je na slikama 21 (a) i 21 (b).⁶⁵ U slučaju HBCD najdjelotvorniji je di-*tert*-butil-peroksid (DTBP), a taj je utjecaj još izraženiji u slučaju DBEDBCH, kada se u prisutnosti dikumil-peroksida (DCP) postiže zadovoljavajuće smanjenje gorivosti s količinom manjom od 1 mas. % bromiranog spoja. Tako neki proizvođači (Albermarle Co., Polymer Additives) preporučuju smjesu HBCD (0,7 – 1,0 mas. %) i dikumil peroksida (0,2 mas. %) kojima se postižu samogasiva svojstva pjenastog polistirena.

Utjecaj vrste organskog peroksida na djelotvornost HBCD za smanjenje gorivosti pjenastog polistirena, na temelju različitih eksperimentalnih pokazatelja, dan je u tablici 2.⁶⁵

Za razliku od aromatskih bromiranih etera i općenito aromatskih bromiranih spojeva, *bromirani fenilalil-eteri* pokazuju sličnost u stupnju smanjenja gorivosti polistirena s cikloalifatskim bromiranim spojevima. Djelotvornost alilnih bromida objašnjava se utjecajem oksialilne skupine na atome broma u ortopoložaju. Pretpostavljen je mehanizam toga utjecaja, prema kojemu zagrijavanjem u prvom stupnju dolazi do pregrađivanja i premještanja alilne skupine, slično klasičnom Claisenovu pregrađivanju, a zatim do laganog otpuštanja radikala broma.

Osim graničnog indeksa kisika, vrlo prikladna metoda određivanja stupnja zapaljivosti i gorivosti je kalorimetrijska metoda (e. *cone calorimetry*) mjerenja intenzivnosti nastale topline s vremenom. Iz dobivenih vrijednosti prikazanih u obliku svojstvenih krivulja, dobivaju se čimbenici procesa koji određuju utjecaj usporavala gorenja. Tipični termogrami gorenja polistirena, uz pripadne veličine, prikazani su slikom 22.⁶⁶⁻⁶⁸



SLIKA 21 - Ovisnost graničnog indeksa kisika (GIO) za polistiren o udjelu broma za aditive: a) heksabromciklododekan (HBCD) i b) dibrometilbromcikloheksan (DBEDBCH) uz organske peroksidi (0,5 %): di-kumil peroksid (DCP), 2,2-di(*tert*-butilperoksiizopropil)-benzen (DTBPPB) i di-*tert*-butil-peroksid (DTBP)¹²

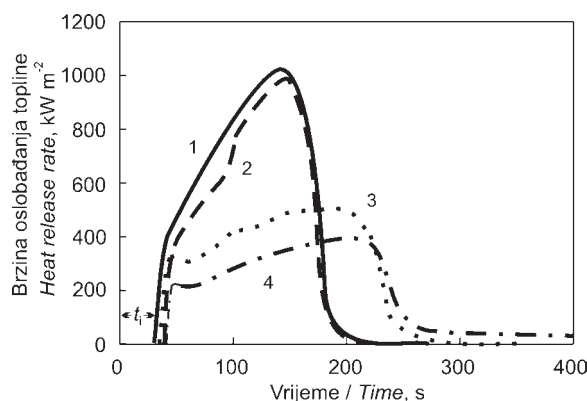
FIGURE 21 - The dependence of limiting oxygen index for polystyrene on the bromine content of compounds: a) hexabromocyclododecane (HBCD) and b) dibromoethylbromocyclohexane (DBEDBCH) with organic peroxides (0,5%): bi-cumyl peroxide (DCP), 2,2-di(*tert*-butylperoxyisopropyl)-benzene (DTBPPB) and di-*tert*-butyl-peroxide (DTBP)¹²

U posljednje se vrijeme sve više upozorava na inherentnu otrovnost, dugoročnu trajnost i bioakumulativnost bromiranih dodataka, a za aromatske polibromirane spojeve, posebice bromirani bifeni- loksidi, i na nastajanje vrlo otrovnih dioksina pri temperaturama izgaranja.⁶⁹⁻⁷¹ Bromirani dodatci veoma su djelotvorni i u malim koncentracijama pa su dosad bili najvažniji i nezamjenjivi dodatci za smanjenje gorivosti polimernih materijala. Međutim, sve se više, zbog navedene toksičnosti, njihova uporaba ograničava, odnosno zabranjuje, posebice u europskim zemljama. Smanjenje gorivosti pjenastog polistirena vrlo se djelotvorno postiže dodatkom cikloalifatskih bromiranih spojeva kao što je HBCD, koji pri uvjetima izgaranja ne stvaraju dioksine. Ipak, provode se opsežna istraživanja radi njihove zamjene drugima, manje toksičnim dodatcima.

Zaključci / Conclusions

Pjenasti polistiren pretežno se proizvodi procesima suspenzijske polimerizacije stirena jednostupnjevitim ili dvostupnjevitim procesom uz peroksidne inicijatore i pjenila kao što su lakohlapljivi ugljikovodici. Također, u manjem opsegu PS-E se proizvodi i ekstrudiranjem. Novi postupci proizvodnje PS-E-a u fazi su razvoja, a temelje se na uporabi difunkcionalnih peroksidnih inicijatora, kao

i na uporabi vode kao pjenila. Difunkcionalnim inicijatorima, u usporedbi s klasičnim monofunkcionalnim inicijatorima, skraćuje se vrijeme polimerizacije do potpune konverzije uz nastajanje polistirena velikih molekularnih masa i uske raspodjele. Najzastupljeniji postupci provode se u dva stupnja: u prvom stupnju ugrađuju se vodene čestice u udjelu 8 – 10 % tijekom procesa polimerizacije stirena u masi, do nižih konverzija, a u drugom stupnju polimerizacijom u suspenziji dobiva se potpuna konverzija. Emulgiranje vodenih čestica provodi se uz konvencionalne emulgatore, uz dodatak modificiranog škroba, kopolimerizacijom stirena i hidrofilnih monomera ili ugradnjom i hidrofilnih, slojevitih silikata, posebice montmorilonita uz nastajanje nanokompozita polistiren/montmorilonit. Nanokompoziti osim hidrofilnog djelovanja poboljšavaju mehanička svojstva pjenastomu materijalu, smanjuju propusnost za plinove i pare, kao i gorivost. Proces pjenjenja obavlja se pri povišenim temperaturama. Određena, ciljana svojstva postižu se reakcijama kopolimerizacije stirena i manjih udjela, do 5 %, funkcionalnih vinilnih monomera kao što su α -metil stiren, Si-akrilati i divinil-benzen. Pjenasti polistiren smanjene gorivosti i dalje se najviše dobiva uporabom cikličkih bromiranih usporavala gorenja kao što su heksabromciklododekan, tetrabrometil cikloheksan, bromirani alilni eteri, najčešće uz organske peroksidi sa sinergijskim učinkom. Novi postupci primjenjuju fosforne spojeve, a razvoj je usmjeren na dobivanje nanokompozita s malim udjelom anorganskih nanočestica velike učinkovitosti.



Uzorak / Sample	t_i/s^a	Q^b/kWm^2	t_m/s^c	GIO
1	28	1 030	140	18,0
2	37	998	145	24,0
3	31	510	160	29,5
4	34	398	205	25,8

^a t_i - indukcijsko vrijeme / induction time
^b Q - brzina oslobađanja topline pri t_m / heat release rate
^c t_m - vrijeme vrha signala / signal peak time

SLIKA 22 - Kalorimetrijsko određivanje toplinskih svojstava polistirena: 1,2-PS; 3,4-PS uz usporavalo gorenja⁶⁶

FIGURE 22 - Cone calorimetry measurements of rate of heat release for polystyrene (1,2) and polystyrene with fire retardant (3,4)⁶⁶

Zahvala / Acknowledgement

Prikazani rad proizašao je iz znanstvenog projekta *Optimiranje svojstava kopolimera u procesima usmjerenih radikalnih polimerizacija* (broj 125-1251963-1980), provođenoga uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

LITERATURA / REFERENCES

1. David, W., Wallace, T. C.: *Polystyrene and styrene copolymers*, Appl. Polym. Sci., 285 (1985), 363-382.
 2. Scheirs, J., Priddy, D. (Eds): *Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers*, Wiley, 2003.

TABLICA 2 - Struktura i sastav pjenastog polistirena smanjene gorivosti⁶⁵TABLE 2 - Structure and composition of self-extinction expanded polystyrene⁶⁵

Uzorak Sample	Svojstva / Properties				Udjel / Share, mas, %					
	Maseni prosjek molekulne mase Mass average of molecule mass, $M_w \cdot 10^{-3}$	Brojčani prosjek molekulne mase Numerical average of molecule base, $M_n \cdot 10^{-3}$	Ostatni monomer Residual monomer, ppm	Granični in- deks kisika, GIO Limiting oxygen index	HBCD ^a	Br ^b	TB ^c	P 14 ^d	P 30 ^e	TC ^f
0	181	82	300	18,4	-	-	-	-	-	-
1	150	71	200	27,9	1,0	0,59	-	0,15	-	-
2	131	65	250	32,0	1,0	0,77	-	0,20	-	-
3	133	65,5	200	31,5	1,25	0,87	-	0,20	-	-
4	129	66	300	34,9	1,5	1,03	-	0,20	-	-
5	142	69	350	34,7	1,5	1,3	-	-	-	0,2
6	176	88	400	23,2	0,4	0,55	-	-	0,2	-
7	170	75	580	25,9	1,0	0,88	0,20	-	-	-
8	154	64	540	23,4	1,0	0,72	0,20	-	-	-
9	166	84	360	24,6	1,0	0,85	0,20	-	-	-
10	153	80	900	31,2	2,0	1,40	0,25	-	-	-
11	140	71	700	29,7	2,0	1,65	0,25	-	-	-

^aHBCD – heksabrom ciklododekan, ^bBr – eksperimentalno određena vrijednost, ^cTB – Trigonox B = terc butil peroksid, ^dP14 – Perkadox 14 = bis(terc butilperoksi izopropil)-benzen, ^eP30 – Perkadox 30, ^fTrigonox C – dikumilperoksid

3. Berghmans, M., Bleijenberg, K. C.: *Foaming polystyrene beads: new perspective on a maturing technology*, Society of Petroleum Engineering – 5th International Conference on Thermoplastic Foam, 2006., 20-24.
4. Skochdopole, R., Welsh, G.: *Polystyrene foams in styrene polymers*, Encycl. Polym. Sci. Eng., 16(1989), 1-246.
5. Eaves, D. (Ed.): *Handbook of polymer foams*, Rapra Technology, Shrewsbury, 2004.
6. Joshi, K., Lee, J. G., Sha, M. A., Flumerfelt, R. W.: *Prediction of cellular structure in free expansion of viscoelastic media*, J. Appl. Polym. Sci., 67(1998), 1353.
7. Janović, Z.: *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.
8. Lee, S. T.: *Foam extrusion: principles and practice*, Technomic, Lancaster, 2001.
9. Laaksonen, A., Talanquer, V., Oxtaby, D.: *Nucleation: Measurements, theory, and atmospheric applications*, Ann. Rev. Phys. Chem., 46(1995), 489.
10. McClurg, R.: *Design criteria for ideal foam nucleating agents*, Chem. Eng. Sci., 59(2004), 5779.
11. Shen, J., Zeng, C., Lee, L. J.: *Synthesis of polystyrene – nanofibers nanocomposite foams*, Polymer, 46(2005), 5218-5224.
12. Janović, Z., Sarić, K.: *Pjenasti polistiren smanjene gorivosti*, Polimeri, 8(1988), 305-354.
13. Erbay, E., Bilgic, T., Karali, M., Savasci, O. T.: *Polystyrene suspension polymerization: the effect of polymerization parameters on particle size and distribution*, Polym. Plast. Technol., Eng., 31(1992), 589-605.
14. Machado, F., Lima, E. L., Pinto, J. C.: *A review on suspension polymerization processes*, Polimeros, 17(2007), 166-179.
15. Dowding, J. P., Vincent, B.: *Suspension polymerization to form polymer beads*, Coll. Sur. A: Physicochem. Eng. Asp., 161(2000), 259-269.
16. Zhang, S. X., Harmon Ray, W.: *Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes. 3. Mass – transfer and monomer solubility effects*, Ind. Eng. Chem. Res., 36(1997), 1310-1321.
17. Vivaldo-Lima, E., Wood, P. E., Hamielec, A. E., Penlidis, A.: *An updated review on suspension polymerization*, Ind. Eng. Chem. Res., 36(1997), 939-965.
18. Mikos, A. G., Takoudis, Ch. G., Peppas, N. A.: *Reaction engineering aspects of suspension polymerization*, J. Appl. Polym. Sci., 31(1986), 2647-2659.
19. Yuan, H. G., Kalfas, G., Ray, W. H.: *Suspension polymerization*, J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem. Phys., C31(1991), 215-299.
20. Ramirez, J. C., Herrera-Ordóñez, J., Gonzales, V. A.: *Kinetics of styrene mini-suspension polymerization using a mixture PVA-SDS as stabilizer*, Polymer, 47(2006), 3336-3343.
21. Munzer, M., Trommsdorff, E.: *Polymerization in suspension*, Polymerization Processes, (1977), 106.
22. Olayo, R., García, E., García-Corichi, B., Sánchez-Vázquez, L., Alvarez, J.: *Poly(vinyl alcohol) as a stabilizer in the suspension polymerization of styrene: The effect of the molecular weight*, J. Appl. Polym. Sci., 67(1998), 71-77.
23. Kotoulas, C., Kiparissides, C.: *A generalized population balance model for the prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors*, Chem. Eng. Sci., 61(2006), 332-346.
24. Machado, F., Pinto, J. C., Araújo, P. H. H., Bolzan, A.: *Mathematical modeling of polystyrene particle size distribution produced by suspension polymerization*, Braz. J. Chem. Eng., 17(2000), 395-405.
25. Shaghagh, S., Mahdavian, A. R.: *The effect of sodium dodecyl benzene sulfonate on particle size in suspension polymerization of styrene: a new investigation*, Polymer-Plast. Techn. Eng., 45(2006), 109-115.
26. Debić, M., Janović, Z.: *Stabilizacija disperzije pri suspenzijskoj polimerizaciji stirena*, Kem. Ind., 41(1992), 125-129.
27. Jukić, A.: *Privatno priopćenje*.
28. Konno, Mikio, Arai, Kunio, Saito, Shozaburo: *Effect of stabilizer on coalescence of dispersed drops in suspension polymerization of styrene*, J. Chem. Eng. Jpn., 15(1982), 131-135.
29. Hopff, H., Lussi, H., Hammer, E.: *Parameters of suspension polymerization*, Chem. Ing. Technol., 36(1964), 1085-1099.
30. Vivaldo-Lima, E., Wood, P. E., Hamielec, A. E., Penlidis, A.: *An updated on suspension polymerization*, Ind. Eng. Chem. Res., 36(1997), 939-965.
31. Lemzi, M. K., Silva, F. M., Lima, E. L., Pinto P. J.: *Semibatch styrene suspension polymerization processes*, J. Appl. Polym. Sci., 89(2003), 3021-3038.
32. Almog, Y., Levy, M.: *Dispersion polymerization of styrene: effect of surfactant*, J. Polym. Sci. A, Polym. Chem., 19(1981), 115-126.
33. Almog, Y., Levy, M.: *Effect of initiator on the molecular weight distribution in dispersion polymerization of styrene*, J. Polym. Sci. A, Polym. Chem., 18(1980), 1-11.
34. Santos, F., Lima, E., Pinto, J. C.: *Control and desing of average particle size in styrene suspension polymerizations using NIRS*, J. Appl. Polym. Sci., 77(2000), 453-462.
35. Moritz, H. U., Langner, F., Reichert, K. H.: *On particle size of suspension polymers – I. Non-polymerizing two-phase systems*, Ger. Chem. Eng., 2(1979), 112-116.
36. Bilgic, T., Karali, M., Savasci, O. T.: *Effect of the particle size of the solid protective polystyrene*, Angew. Macromol. Chem., 213(1993), 33-49.
37. Janović, Z., Jukić, A., Vidović, E., Tomašek, Lj.: *Reakcije i procesi usmjerenih radikalskih polimerizacija*, Polimeri, 25(2004), 68.
38. Šoljić, I., Jukić, A., Janović, Z.: *Kinetički model polimerizacije uz difunkcionalni peroksidni inicijator*, Polimeri, 28(2008), u tisku.
39. Villalobos, M. A., Hamielec, A. E., Wood, Ph. E.: *Bulk and suspension polymerization of styrene in the presence of n-pentane. An evaluation of mono-functional and bifunctional initiation*, J. Appl. Polym. Sci., 50(1993), 327-343.
40. Vojta, D., Vekslj, Z.: *Slobodni volumen u polimernim sustavima*, Polimeri, 28(2007), 84-97.
41. Salejova, G., Kosek, J.: *Dynamics of foaming of polystyrene particles*, Macromol. Symp., 243(2006), 233-246.
42. Pallay, J.: *Expansion of polystyrene using water as blowing agent*, J. Cellular Plastics, 43(2007), 371-383.

43. Berghmans, M.: *Polymer particles*, US Pat. 6,528,570, 2003.
44. Gluck, G.: *Method for producing water expandable styrene polymers*, US Pat. 6,387,968, 2002.
45. Crevecouer, J., Nelissen, L., Lemstra, P.: *Water expandable polystyrene (WEPS) Part 1. In-situ synthesis of (block)copolymers surfactants*, *Polymer*, 40(1999), 3685-3689.
46. Aota, H., Nishizava, K., Matsumoto, A.: *Expansion polystyrene using water as the blowing agent*, *Macromol. Mat. Eng.*, 275(2000), 18-25.
47. Pallay, J., Berghmans, H.: *Water-blown expandable polystyrene. Improvement of the compatibility of the water carrier with the polystyrene matrix by in situ grafting Part I. Mechanism of free radical grafting*, *Cellular Polymers*, 21(2002), 1-18.
48. Pallay, J., Berghmans, H.: *Water-blown expandable polystyrene. Improvement of the compatibility of the water carrier with the polystyrene matrix by in situ grafting Part II. Influence of compatibilization on the foam quality*, *Cellular Polymers*, 21(2002), 19-23.
49. Pallay, J., Pallayova, S., Berghmans, H.: *Nucleation processes in the production of water blown expanded polystyrene*, *Society of Petroleum Engineers -5th International Conference on Thermoplastic Foam, FOAMS 2006*, 12-19.
50. Crevecouer, J., Coolegem, J. F., Nelissen, L., Lemstra, P.: *Water expandable polystyrene(WEPS) Part 3. Expansion behaviour*, *Polymer*, 40(1999), 3697-3702.
51. Crevecouer, J., Nelissen, L., Lemstra, P.: *Water expandable polystyrene (WEPS) Part 2. In-situ synthesis of (block)copolymers surfactants*, *Polymer*, 40(1999), 3691-3696.
52. Shen, J., Cao, X., Lee, L.: *Synthesis and foaming of water expandable polystyrene-clay nanocomposites*, *Polymer*, 47(2006), 6303-6310.
53. Taskiran, I., Sunal, G., Erbay, E., Uyanik, N.: *Structural modification of expandable polystyrene. I. Copolymerization with α -methylstyrene*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90(2003), 609-614.
54. Taskiran, I., Sunal, G., Erbay, E., Uyanik, N.: *Structural modification of expandable polystyrene. II. Copolymerization with silicone acrylate*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101(2006), 128-132.
55. Glueck, G., Hahn, K., Loeffler, A., Lorenz, M.: *Process for the preparation of polymer particles. Copolymerization with divinyl benzene and expanded to produce PS-E*, Patent W09801501.
56. Grand, A., Wilkie, C.: *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York, 2000.
57. Drysdale, D. D.: *Fundamentals of the fire behavior of cellular polymers*, *Cellular Polymers*, 4(1985), 405-419.
58. Wang, J. Q., Chow, W. K.: *A brief review on fire retardants for polymeric foams*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 97(2005), 366-376.
59. King, B.: *Flame-retardant polystyrene: theory and practice*, in *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*, J. Wiley & Sons, New York, 2003.
60. Camino, G., Costa, L.: *Mechanism of polymer fire retardance*, *Polym. Deg. Stab.*, 20(1988), 271-284.
61. Bromine Science and Environmental Forum: *An Introduction to brominated flame retardants*, www.bsef.com, October 2000.
62. Alaei, M., Arias, P., Sjodin, A., Bergman, A.: *An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release*, *Environ. Int.*, 29(2003), 683-689.
63. Hong, S., Yang, J., Ahn, S., Mun, Y., Lee, G.: *Flame retardancy performance of various UL94 classified materials exposed to external ignition sources*, *Fire Mater.*, 28(2004), 25-31.
64. Janović, Z., Sarić, K.: *Postupak za dobivanje polistirena smanjene gorivosti*, JU Patent 40953P, 20. 1. 1983.
65. Sarić, K.: *Privatno priopćenje*.
66. Scudamore, M. J., Briggs, P. J., Prager, F. H.: *Cone calorimetry. A review of tests carried out on plastics for the association of plastic manufacturers in Europe*, *Fire Mater.*, 15(1991), 65-84.
67. Levchik, S. V., Weil, E. D.: *New developments in flame retardancy of styrene thermoplastics and foams*, *Polym. Int.*, 57(2008), 431-448.
68. Weil, E. D., Levchik, S. V.: *Flame retardants for polystyrene in commercial use or development*, *J. Fire Sci.*, 25(2007), 241-265.
69. Birnbaum, L. S., Staskal, D. F.: *Brominated flame retardants: cause for concern?*, *Environ. Health Persp.*, 112(2004), 9-17.
70. De Wit, C.: *An overview of brominated flame retardants in the environment*, *Chemosphere*, 46(2002), 583-624.
71. Watanabe, I., Sakai, S.: *Environmental release and behavior of brominated flame-retardants – an overview*, *Organohalogen Compd.*, 52(2001), 1-4.

DOPIŠIVANJE / CONTACT

Prof. dr. sc. Zvonimir Janović

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

Savska 16/II, HR-10000 Zagreb

Tel.: +385-1-45-97-125, faks: +385-1-45-97-142, E-adresa: zjanov@fkit.hr

Dodijeljena godišnja nagrada Hrvatskoga zavoda za norme

Godišnja nagrada Hrvatskoga zavoda za norme (HZN) nazvana *Normizacija, kvaliteta i prosperitet* ustanovljena je 2007. godine prigodom obilježavanja petnaestogodišnjice hrvatske normizacije i hrvatskoga normirnog tijela, a namijenjena je stručnjacima čiji je rad od presudne važnosti za hrvatsku normizaciju. Dodjeljuje se prigodom obilježavanja *Svjetskoga dana norma* – 14. listopada. Nagrada se sastoji od plakete HZN-a i diplome, a podupiru je *Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa* te *Ministarstvo gospodarstva, rada i poduzetništva*.

Dobitnik prve godišnje nagrade HZN-a *Normizacija, kvaliteta i prosperitet* za 2007. je prof. dr. sc. Nenad Marinović s *Rudarsko-geološko-naftnoga fakulteta Sveučilišta u Zagrebu*. Uz velik znanstveni i stručni doprinos, prof. Marinović znatan dio svojega stručnoga i znanstvenoga rada posvetio je i razvoju nacionalne i međunarodne normizacije.

Baveći se tehničkim područjem u kojemu se postavljaju posebno visoki sigurnosni i tehnički zahtjevi, koji se u svim zemljama uređuju strogim tehničkim propisima i normama, vrlo se rano

uključio u normizacijski rad. Potaknuo je izradbu velikoga broja novih norma iz područja protueksplozijske zaštite te uvodio potrebne novine u tome tehničkom području. Kao dugogodišnji tajnik međunarodnoga tehničkog pododbora *IEC/SC 31J, Classification of hazardous areas and installation requirements (Razredba ugroženog prostora i instalacijski zahtjevi)*, jedinoga međunarodnog tehničkog tijela čije je tajništvo povjerenjeno Republici Hrvatskoj, dao je velik doprinos međunarodnoj normizaciji u sklopu *Međunarodnoga elektrotehničkog povjerenstva (IEC)*. Kao dugogodišnji tajnik pododbora *SC 31J*, za svoj veliki doprinos međunarodnoj normizaciji u sklopu *IEC-a* dobio je 2003. godine diplomu *IEC-a Certificate of Appreciation*.

Odlukom izvršnog odbora *IEC-a*, a na prijedlog tehničkog odbora *TC 31 IEC-a*, u ožujku 2005. godine, kao osobi koja je dala izniman doprinos normizacijskomu radu u tome odboru, dodijeljena mu je *IEC-ova nagrada 1906 (Award 1906)*, utemeljena u povodu stote obljetnice osnutka *IEC-a*.

Gordana BARIĆ