

Polimerni kompoziti u građevinarstvu

Kompozitni materijali nastaju sjedinjavanjem dva ili više raznolika materijala. Polazni materijali imaju međusobno različite osobine a njihov spoj daje potpuno nov materijal. On ima jedinstvena, sasvim nova i drugačija svojstva u odnosu na sastavne komponente. Cilj je da se poboljšaju strukturne, termičke, hemijske ili neke druge karakteristike pojedinačnih materijala. Komponente se međusobno ne mešaju niti rastvaraju tako da se unutar kompozita jasno razlikuju dve ili više faza. Poboljšane osobine kompozitnih materijala pružaju mogućnost njihove široke primene.

Ključne reči: polimeri, polimerizacija, kompoziti, inhibicija, monomeri...

1. UVOD

Razvoj novih materijala je oblast u koju se danas najviše ulaže. Kompozitni materijali postoje i koriste se već hiljadama godina. Malo je poznato da drvo predstavlja prirodni kompozit u kome lignin povezuje duga vlakna celuloze. U ovu vrstu materijala spadaju i svima dobro poznati i široko korišćeni cigla i beton, sastavljen od čestica peska ili šljunka sjedinjenih pomoću cementa[1-3]. Prvi savremeni kompozitni materijali su oni sa staklenim vlaknima, proizvedeni kasnih četrdesetih godina prošlog veka. Oni su još uvek najčešće korišćeni i čine 65 % svih kompozita koji se danas proizvode.

Kompozitni materijali nastaju sjedinjavanjem dva ili više raznolika materijala. Polazni materijali imaju međusobno različite osobine a njihov spoj daje potpuno nov materijal. On ima jedinstvena, sasvim nova i drugačija svojstva u odnosu na sastavne komponente. Cilj je da se poboljšaju strukturne, termičke, hemijske ili neke druge karakteristike pojedinačnih materijala. Komponente se međusobno ne mešaju niti rastvaraju tako da se unutar kompozita jasno razlikuju dve ili više faza. Jedna faza nazvana ojačivačem, daje jačinu i tvrdoću. Druga se naziva matricom ili vezivom i ona okružuje i drži zajedno grupe vlakana ili fragmente ojačivača. Konstituenti kompozita mogu biti raznorodni materijali: nemetali, keramike, metali, polimeri. Od njihovih osobina, zastupljenosti, raspodele i vezivanja zavisiće svojstva novonastalog materijala.

2. POLIMERI

Polimer ili makro-molekul je supstanca koja se sastoji od molekula velike molekulske mase a koji se

Adresa autora: Miloš Petrović, dipl. inž. građ. - PhD student, Građevinsko – arhitektonski fakultet Univerziteta u Nišu

Rad primljen: 20.01.2012.

sastoje od ponavljajućih strukturnih jedinica, monomera, povezanih kovalentnim vezama. Reč je izvedena iz grčke reči πολυ, "mnogo" i grčke reči μέρος, "deo". Poznati primeri polimera su: plastika, DNK i proteini.

Polimeri pripadaju u grupu organskih jedinjenja i mogu se podeliti na:

- prirodne,
- bitumen,
- vosak,
- prirodni kaučuk,
- ćilibar,
- celuloza,
- proteini..., i
- veštačke.

Polimeri su sastavljeni od velikih molekula – makromolekula koji nastaju povezivanjem jednostavnih strukturnih jedinica – monomera (malih molekula) u dugačke lance. U sastav makromolekula ulaze najmanje 1000 atoma [4].

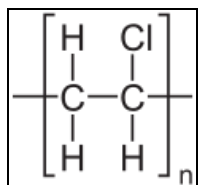
Na polivinhloridu biće objašnjeno povezivanje monomera.

3. POLIVIN-HLORID (PVC)

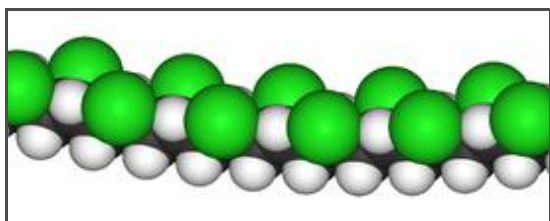
Najvažnija plastična masa je upravo polivinil-hlorid (PVC). Dobija se polimerizacijom vinil-hlorida, $CH_2 = CHCl$. Monomer vinilhlorida CH_2CHCl je na sobnoj temperaturi i normalnom pritisku gasa neprijatno slatkog mirisa, zapaljiv, veoma toksičan i kancerogen. Polivinilhlorid nije zapaljiv jer sadrži hlor. Veoma je tvrd i krut, u većini slučajeva mu se dodaju omekšivači npr. trikrezilfosfata i difutilftalata da bi bio elastičan. Primena mu je znatno manja zato što se omekšava na temperaturi iznad 80 °S [5]. Hemijski je veoma otporan.



Slika 1 - Vinil-hlorid i polivinil-hlorid



Slika 2 - Polimer polivinilhlorida



Slika 3 - Povezivanje polimer polivinilhlorida

Polivin hlorid ili PVC se većinom proizvodi postupkom koji se naziva suspenzioni postupak polimerizacije. Suspenziona polimerizacija je diskontinuiran proces koji se odvija u zatvorenom proizvodnom sistemu. Tečni vinilhlorid (monomer) dispergira se u demineralizovanoj vodi i polimerizira pomoću inicijatora polimerizacije uz dodatak sredstva za održavanja stabilnosti suspenzije. Reakcija polimerizacije započinje raspadom inicijatora. Ta reakcija se odvija na temperaturi od 55-75°C i pritisku od 7-13 bara. Ukupno trajanje tog procesa je oko 4 do 7 sati. Reakcija se prekida pri 85%-tnom pretvaranju monomera u polimer dodavanjem inhibitora reakcije u polimerizator. Kako je reakcija polimerizacije egzotermna, mora se odvesti toplota da bi se mogla kontrolisati temperatura samog procesa. Toplota se odvodi posredstvom plašta polimerizatora. Rashladni mediji su voda (oko 23°C) i rashlađena voda (oko 5°C). Neizreagovani monomer se otplinjavanjem odvodi u zaseban sistem koji se naziva rekuperacija gde je se nakon komprimiranja ukapljuje i skladišti kako bi se ponovno mogao koristiti u procesu. Vodena suspenzija PVC-a se odvodi dalje za skladištenje suspenzije, a zatim se uvodi u kolonu gde se suspenziji oduzima monomer. Demonomerizirana suspenzija se skladišti odakle se odvodi na centrifugiranje gde se oduzima većina vode iz PVC-a, dok se ostatak vlage (vode) oduzima u rotacionom sušionicama strujom vrućeg vazduha. Osušeni proizvod se ciklonima odvaja, zatim se prosijava te se prebacuje pneumatskim transportom u silose na skladištenje kao gotov proizvod [6].

4. POLIMERIZACIJA I PRODUKT POLIMERIZACIJE

Polimerizacija je reakcija usled koje hemijska jedinjenja male molekulske mase (monomeri) ili smeša nekoliko takvih jedinjenja reaguju međusobno, sve dok se ne iscrpe slobodne funkcionalne grupe, usled čega nastaju molekuli sa mnogo većom molekulkom masom od reaktanata. Produkt ove reakcije je polimer. Polimerizacija se može definisati i kao hemijska reakcija tokom koje se monomeri međusobno povezuju kvalitetnom hemijskom vezom u polimer [4].

Reakcije polimerizacije se dele na:

- Postepena polimerizacija - kod ove polimerizacije reakcija se odvija "korak po korak", tj. prvo međusobno reaguju dva monomera gradeći dimer, a potom dimeri reaguju međusobno gradeći tetramere itd., i
- lančana polimerizacija - kod ove polimerizacije reakcija se odvija kao "lavina", ona počinje od reakcije iniciranja aktivne forme monomera, koja je u stanju da sebi priključi sledeće monomere u reakciji propagacije. U ovom procesu nastaju polimeri velikih molekulkulskih masa.

Počevši od tridesetih godina HH veka mnoge reakcije polimerizacije su počele da se koriste u industriji. Brzina polimerizacije zavisi od temperature, pritiska, količine i vrste inicijatora ili katalizatora.

Prema tehničkom načinu sprovođenja polimerizacije se dele na:

1. Polimerizacija u rastvoru - kod koje je sredina u kojoj se odvija polimerizacija odgovarajući rastvarač, u kome se rastvaraju kako monomeri tako i inicijatori,
2. Emulzijska polimerizacija - kod koje monomeri grade emulzione molekule, dok se inicijator nalazi u vlastitom rastvoru,
3. Polimerizacija u bloku - kod koje se tečnom monomeru direktno dodaje inicijator,
4. Polimerizacija u gasnoj fazi - kod koje su monomeri gasovi niske kritične temperature, i
5. Polimerizacija na granici faza - kod koje se monomer nalazi u jednoj tečnoj fazi, a inicijator u drugoj.

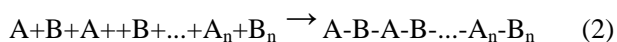
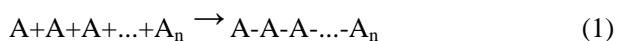
Ukoliko polimer nastaje polimerizacijom samo jedne vrste monomera onda on pripada grupi homopolimera, a ako u procesu polimerizacije učestvuju dva ili više monomera onda on pripada grupi kopolimera. Smatra se da je prvi potpuno sintetički

polimer razvio Lio Bekelend 1907. godine i poznat je pod nazivom bekelit. Polimere i plastične mase ne treba poistovećivati jer je polimer komponenta koja sa 5 do 10% ulazi u sastav plastičnih masa [4].

Hemijske reakcije predstavljaju trajne promene u strukturi polaznih supstanci (reaktanata ili reagujućih supstanci) i nastajanje novih supstanci (proizvoda) koje se po sastavu i svojstvima razlikuju od polaznih supstanci. Dve osnovne vrste hemijskih reakcija polimerizacije su:

- adiciona, i
- kondezaciona.

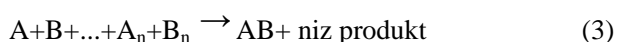
Adiciona polimerizacija se sastoji u povezivanju istih ili različitih monomera po šemi:



Kod formule (1) prikazano je povezivanje jednih te istih monomera pa je produkt reakcije homopolimer. U formuli (2) dolazi do povezivanja dva različita monomera tako da nastaje kopolimer. Adiciona polimerizacija se može vršiti na različite načine:

- zagrevanjem,
- povećavanjem pritiska, ili
- primenom različitih katalizatora.

Kondezacionom polimerizacijom se dobijaju polimeri koji se po svom hemijskom sastavu potpuno razlikuju od sastava dva polazna monomera:



Termoplastični polimeri su polimeri koji se pri zagrijavanju razmekšavaju, a zatim tope. Nakon hlađenja ponovo očvršćavaju zadržavajući osnovna svojstva. Postupak razmekšavanja i stvrdnjavanja može se ponoviti više puta bez opasnosti od menjanja tehničkih karakteristika. Karakterišu se malim specifičnim masama ($1000-1200 \text{ kg/m}^3$), malom toplotnom provodljivošću i visokom hemijskom otpornošću. Nedostaci su: nepostojanost na povišenim temperaturama, nizak modul elastičnosti, krtoš na nižim temperaturama, sklonost ka starenju, negativna promena pod dejstvom UV zračenja itd.

Najpoznatiji termoplastični polimeri su:

- polietilen,
- polivinilhlorid,
- polistirol,

- polimetilmetakrilat,
- polivinilacetat, i
- polizobutilen.

Sinteza poroznih polimera je uvek predmet velikog interesovanja, jer se pri tom dobijaju materijali različite namene. Ako imaju otvorene pore mogu se koristiti kao polazne supstance za dobijanje različitih tipova jonoizmenjivačkih smola, kao adsorbenti, inertni nosači čestica katalizatora [5]. Termoplastični polimeri imaju linearnu strukturu makromolekula.

Termostabilni polimeri nakon zagrijavanja i hlađenja nepovratno očvrstnu u netaljiv i netopiv polimer. Ova svojstva nastaju kao posledica hemijskih reakcija umreženja koje nastaje kod zagrijavanja. Imaju veću čvrstoću, tvrdoću i bolju toplotnu postojanost nego termoplastični polimeri, a otporni su prema hemikalijama.

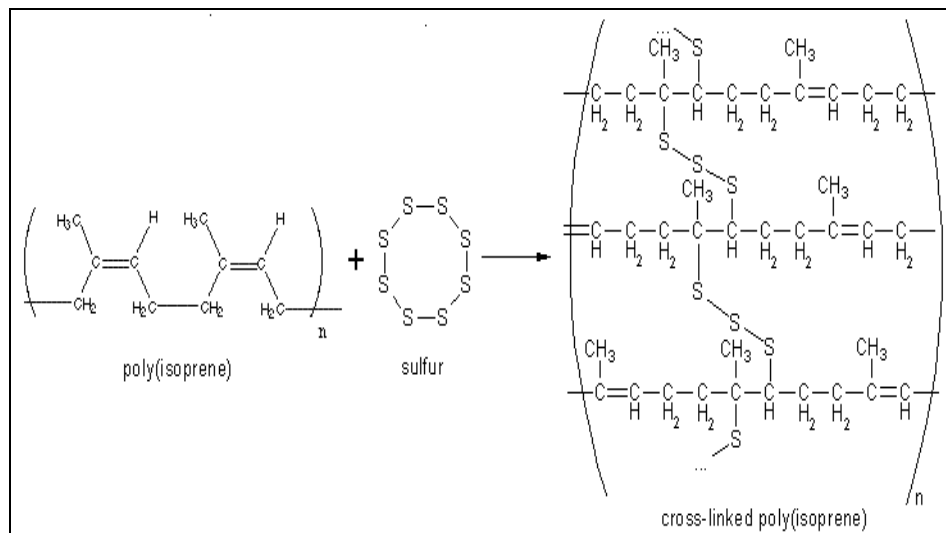
Najpoznatiji termostabilni polimeri su:

- epoksidi,
- fenolformaldehidi,
- poliesteri, i
- silikoni.

Termostabilni polimeri imaju umreženu strukturu makromolekule.

Elastični polimeri ili elastomeri imaju jako izraženu osobinu viskoelastičnog ponašanja, značajnu malu vrednost modula elastičnosti i veliku granicu elastičnosti u odnosu na druge materijale. Pripadaju grupi termostabilnih polimera. Zahtevaju proces vulkanizacije. Vulkanizacija je hemijska reakcija kojom se linearne makromolekule poprečno povezuju stvarajući umrežene strukture. Tim procesom se polimer prevodi iz plastičnog u elastično stanje, a u nekim slučajevima i u ebonitno stanje. Konvertovanje polimera u mnogo postojaniji materijal se vrši dodavanjem sumpora. Sumpor omogućava umrežavanje lanaca što daje sposobnost elastomerima da pod dejstvom napona mogu prekonfigurirati svoje dugačke lance i distribuiraju napon unutar svoje mase. Po prestanku dejstva napona bočne veze između lanaca omogućavaju elastomerima da se vrate u prvobitni oblik [4].

Elastična deformacija može iznositi i do 700% pa i znatno više u odnosu na početne dimenzije. Elastomeri pripadaju grupi amorfnih polimera kod kojih ne postoji nikakva pravilnost u rasporedu lanaca. Suprotno od njih su kristalni polimeri sa određenom pravilnošću u raspodeli lanaca.



Slika 4 - Primer vulkanizacije

Da bi se olakšala praktična primena polimera za spravljanje polimer-betonskih kompozita koriste se dodatne supstance. To su:

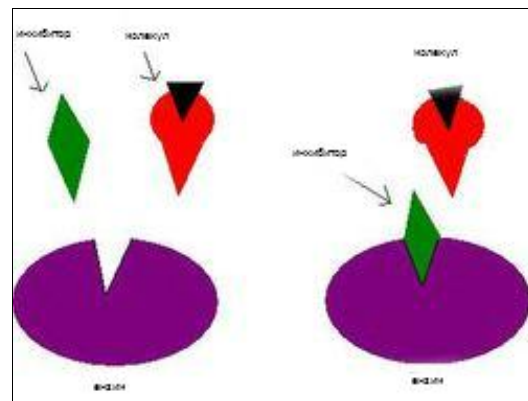
- inhibitori,
- katalizatori, i
- akceleratori.

6. POLIMER BETONSKI KOMPOZITI I DODATNE SUPSTANCE

Brzina reakcije u kojoj je enzim prisutan može biti smanjena inhibicijom. Postoji nekoliko vrsta inhibicija enzimatskih reakcija:

- konkurentna inhibicija,
- nekonkurentna inhibicija,
- parcijalna inhibicija, i
- izmešana inhibicija.

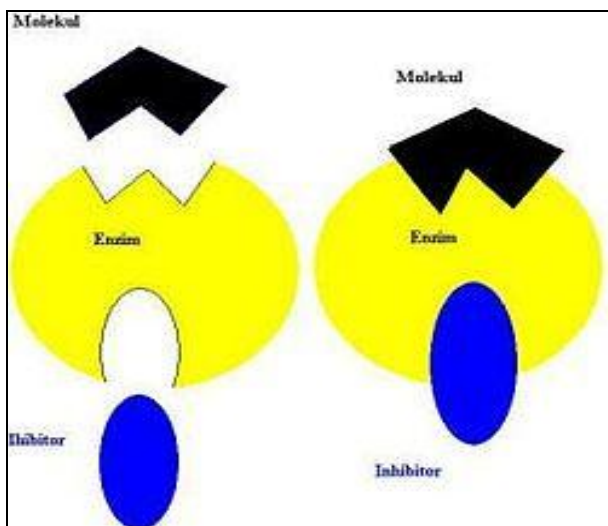
U konkurentnoj inhibiciji, inhibitor, tj. molekul koji dovodi do zaustavljanja reakcije, se povezuje sam na aktivni region enzima, i time sprečava regularno povezivanje molekula na koji enzim treba da deluje. Ova reakcija se naziva konkurentna, jer je konkurentni inhibitor u osnovi istog oblika kao i molekul na koji enzim treba da deluje, i na taj način inhibitor prevari enzim i nadoveže se na aktivni region. To dovodi do toga da pravilni molekul ne može da se poveže, jer je mesto povezivanja zauzeto i kao posledica toga enzim stvara potpuno pogrešan produkt. Konkurentna inhibicija dovodi do rasta K_m vrednosti, ali nema efekta na V_{max} , tj. na maksimalnu brzinu reakcije. Enzim može da ima puno mesta povezivanja, odnosno veći broj aktivnih regiona [7].



Slika 5 - Primer konkurentne inhibicije

U nekonkurentnoj inhibiciji inhibitor se nadoveže na ono aktivno mesto koje je prazno, i koje neće uticati na povezivanje molekula koji treba da se nadoveže na onaj pravi aktivni region, kako bi reakcija bila realizovana, tako da u ovom slučaju ne postoji konkurencija inhibitora i molekula na koji enzima treba da deluje. Na slici 6. je prikazan inhibitor i molekul na koji enzim treba da deluje. Međutim, postoje dva aktivna regiona, tako da ne dolazi do konkurencije između inhibitora i molekula, i otud i ime ovoj vrsti inhibicije. Ne konkurentna inhibicija dovodi do smanjenja V_{max} , tj. maksimalne brzine, ali nema efekta na koncentraciju K_m [7].

Mehanizam parcijalne inhibicije je sličan nekonkurentnoj inhibiciji. Jedina razlika je u tome da kompleks enzim-inhibitor-molekul na koji enzim deluje može da ima viši stepen katalitičke aktivnosti od kompleksa koji čine enzim-molekul na koji enzim deluje. U parcijalnoj inhibiciji vrednost maksimalne brzine, V_{max} , je niska, dok je vrednost koncentracije, K_m , ne promenjena.

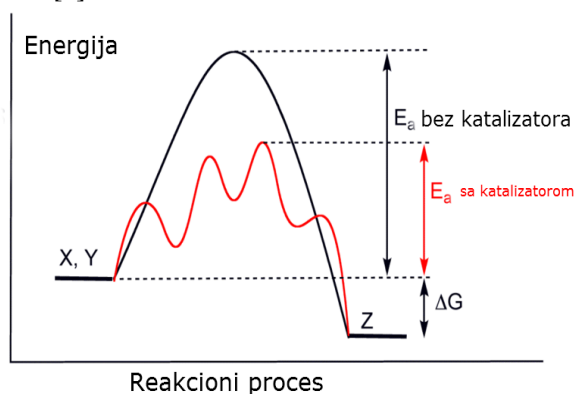


Slika 6 - Prikaz nekonkurentne inhibicije

Izmešana inhibicija se zove tako kako se zove jer ima osobine konkurentne i nekonkurentne inhibicije. U ovoj vrsti inhibicije inhibitor može da se nadoveže ili na sam enzim, pri čemu zauzme aktivni region i tad molekul ne može da se nadoveže jer je region zauzet, ili na već postojeli enzim molekul na koji enzim deluje kompleks, ali ne zauzme aktivni region namenjen pravom molekulu. Pad vrednosti V_{max} , maksimalne brzine, i K_m , koncentracije, su uočljive u ovoj vrsti inhibicije.

Inhibitori samoubice su inhibitori koji se sami ugrade u enzim i zauvek ga deaktiviraju [7].

Mehanizam delovanja katalizatora je takav da on smanjuje energiju aktivacije (energiju potrebnu dovesti spolja sistemu da bi došlo de reakcije) gradeći sa reaktantima prelazni kompleks manjeg energetskog sadržaja nego što je on za prelazni kompleks reaktanata bez vezanog katalizatora. Veličina i oblik čestica katalizatora kao i njegove performanse dodatno utiču na svojstva krajnjeg polimera koji se u reakciji stvara [6].



Slika 7 - Dijagram generisane potencijalne energije koji pokazuje uticaj na katalizatora na hipotetičku egzotermnu reakciju

Kako je put krive na odgovarajućem energetskom dijagramu kraći i sama reakcija je brža iako će energija konačnih proizvoda biti ista za katalizovanu i za nekatalizovanu reakciju. Katalizator ne utiče na položaj povratne reakcije, jer ubrzava (u istom stepenu) reakciju u obe strane. Katalizator može da poveća selektivnost reakcije ukoliko ubrzava stvaranje glavnog produkta, a ne ubrzava (ili manje ubrzava) sporedne reakcije.

Tvrđnja koja se javlja u nekim školskim udžbenicima da katalizator nema udeo u hemijskoj reakciji je potpuno netačna [7].

Akceleratori se koriste da ubrzaju proces polimerizacije. Najčešće jedinjenja hlorida, pri čemu je najpoznatiji i najčešće upotrebljavan akcelerator kalcijum— hlorid. On ne utiče bitno na vezivanje cementa, ali u značajnoj meri ubrzava proces očvršćavanja. Akceleratori koji se koriste na visokim energijama generišu produkte aktivacije [1].

Generalna podela cementno-polimernih kompozita je na:

- betone impregmentirane polimerima,
- betone modifikovane polimerima, I
- polimer betone.

Glavni nedostatak za široku primenu cementno-polimernih kompozita je cena monomera tj. polimera. Polimerima modifikovan beton je oko 3 puta skuplji od „običnog“ betona, impregnirani beton do 6 puta a polimerni beton čak do 20 puta skuplji.

7. ZAKLJUČAK

Cilj je da se poboljšaju strukturne, termičke, hemijske ili neke druge karakteristike pojedinačnih materijala. Komponente se međusobno ne mešaju niti rastvaraju tako da se unutar kompozita jasno razlikuju dve ili više faza. Jedna faza nazvana ojačivačem, daje jačinu i tvrdoću. Druga se naziva matricom ili vezivom i ona okružuje i drži zajedno grupe vlakana ili fragmente ojačivača. Konstituenti kompozita mogu biti raznorodni materijali: nemetali, keramike, metali, polimeri. Od njihovih osobina, zastupljenosti, raspodele i vezivanja zavisice svojstva novonastalog materijala. Sve kompozite karakterišu neke zajedničke odlike koje ih čine posebnim i izdvajaju od drugih materijala: velika jačina i krutost - mogu biti jači od čelika, mala gustina i masa, otpornost na koroziju i visoke temperature, hemijska inertnost, mogućnost obrade i oblikovanja u raznovrsne oblike, izdržljivost i postojanost. Poboljšane osobine kompozitnih materijala pružaju mogućnost njihove široke primene. U poslednjim decenijama napravljeno je mnoštvo novih sa nekim izuzetno korisnim osobinama. Pažljivim iz-

borom materijala ojačivača i matrice i proizvodnog procesa kojim se oni spajaju, mogu se dobiti kompoziti sa svojstvima potrebnim za specijalne primene. Koriste se u avionskoj, automobilskoj i elektronskoj industriji, medicini, građevinarstvu itd. Jedan od najpoznatijih i najčešće korišćenih kompozita je beton sa česticama peska ili šljunka povezanih cementom [7].

LITERATURA

- [1] Ateia, E., Ciraj-Bjelac, O., Kovačević, M., Beličev, P., Cvetković, B., Aničin, I., „Procena dodatne doze kao posledica aktivacije kod linearnih akceleratora visokih energija u radioterapiji“, Nuclear Technology and Radiation Protection, 23.2 (2008): 58-64. Beograd, Srbija.
- [2] Radonjanin V., Malesev M., Marinkovic M., Zastita materijala, 51(2010) 3, pp.178-189.
- [3] Marku J., Zastita materijala, 51 (2010) 3, pp. 159-165.
- [4] Grdić, Z., „Tehnologija betona“, Univerzitet u Nišu, Građevinsko-arhitektonski fakultet, (2011): 282-291. Niš, Srbija.
- [5] Nikolić, L., Nikolić, V., Stanković, M., Todorović, Z., Vuković, Z., „Porozni poli(metilmetakrilat) i poli(metilmetakrilat-co-akrilamid)“, Hemijska industrija, 60.11-12 (2006): 327-332. Beograd, Srbija.
- [6] Sewell, G., Chau, W., Shih, K. Y., „Davison katalizatori - prošlost, sadašnjost i budućnost“, Svet polimera, 6.1 (2003), 13-17. Beograd, Srbija
- [7] www.sr.wikipedia.org

ABSTRACT

POLYMER COMPOSITES IN CIVIL ENGINEERING

Composite materials formed union of two or more diverse material. The starting materials have different properties to each other and their combination with a completely new material he has a unique, completely new and different properties compared to the constituent components. The aim is to improve the structural, thermal, chemical or other characteristics of individual materials. The components do not interfere with each other nor to dissolve within the composites clearly distinguish two or more phases. Improved properties of composite materials offer the possibility of their wide application.

Key words: *polymers, polymerization, composites, inhibition, monomers.*

Paper received: 20.01.2012.

Professional paper