

DEGRADACIJA I MODIFIKACIJA POLIMERA

Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

Aktivna i inteligentna polimerna ambalaža

Selected examples of active packaging systems

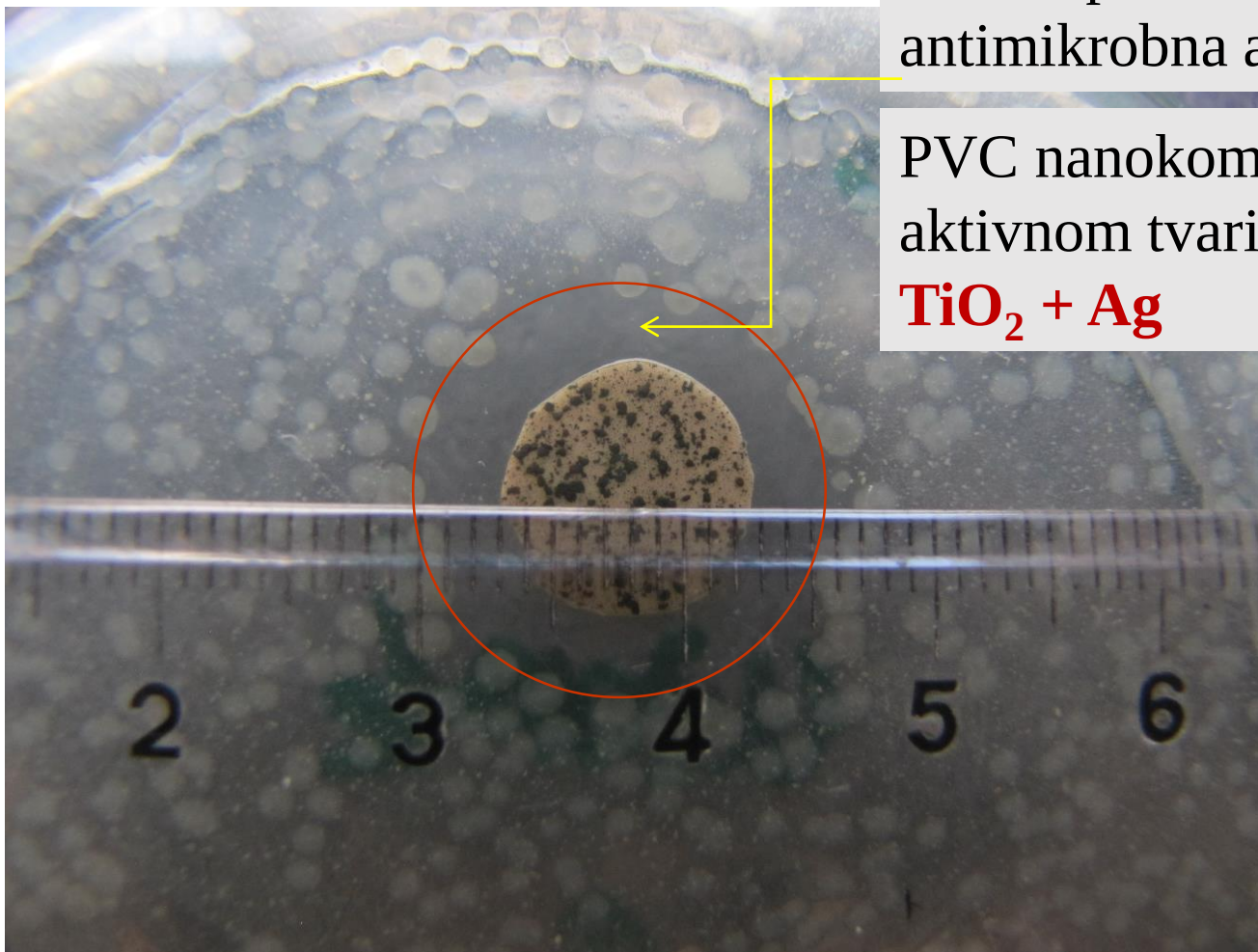
Active packaging	System mechanisms food	Applications
Oxygen scavengers	Iron based, Metal/acid Nylon MXD6, Metal (e.g. platinum) catalyst Ascorbate/metallic salts Enzyme based	Bread, cakes, cooked rice, biscuits, pizza, pasta, cheese, cured meats and fish, coffee, snack foods, dried foods and beverages
Carbon dioxide scavengers/emitters	Iron oxide/calcium hydroxide Ferrous carbonate/metal halide Calcium oxide/activated charcoal Ascorbate/sodium bicarbonate	Coffee, fresh meats and fish, nuts and other snack food products and sponge cakes
Ethylene scavengers	Potassium permanganate Activated carbon Activated clays/zeolites	Fruit, vegetables and other horticultural products
Preservative releasers	Organic acids Silver zeolite Spice and herb extracts BHA/BHT antioxidants Vitamin E antioxidant Chlorine dioxide/sulphur dioxide	Cereals, meats, fish, bread, cheese, snack foods, fruit and vegetables

Tehnike pakiranja	Aktivne komponente	Primjena
Apsorberi kisika <i>Oxygen absorbers</i>	Spojevi željeza (II)	Nema ograničenja
	Soli metala	
	Organometalni spojevi	
	Etanol oksidaza	
	Katehol	
Adsorberi vlage <i>Moisture adsorbers</i>	Glicerol	Meso
	Glina	
	Silika gel	
Regulatori vlage <i>Moisture regulators</i>	Kalijev klorid	Povrće
	Natrijev klorid	
Apsorberi etilena <i>Ethylene absorbers</i>	Aluminijev oksid + kalijev permanganat	Povrće
	Kristobalit	
	Aktivni ugljen	
	Zeolit	
Izračivači ugljikova dioksida <i>Carbon dioxide emitters</i>	Askorbinska kiselina	Povrće
	Fe(II)karbonat + metalni halidi	
Izračivači etanola <i>Ethanol emitters</i>	Etanol	Pekarski proizvodi

I. Vujković, K. Galić, M. Vereš: Ambalaža za pakiranje namirnica, Tectus, Zagreb, 2007.

Aktivna tvar	Materijal	Aplikacija	Komercijalni naziv
Ag-zeolit	LLDPE, PE, PVE, guma	Film, flow-pack folija, ambalaža za mlijeko	Aglon, Zeomic, Cleanaid
		Kartoske kutije	Novaron
Klorov dioksid	Poliolefin	Film, paketić	MicroGardw, Microsphere
Etanol	Silicijev dioksid	Paketić	Ethicap
Sumpor dioksid	Laminat sa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Plahta folije za skladištenje obranog grožđa	Uvasy
Triklosan	Polimer, guma	Spremnik za hranu	Microban
Wasabi ekstrakt	Inkapsulacija ciklodekstrina	Premazni PET, ploča	Wasapower

PVC nanokompoziti – antimikrobno djelovanje

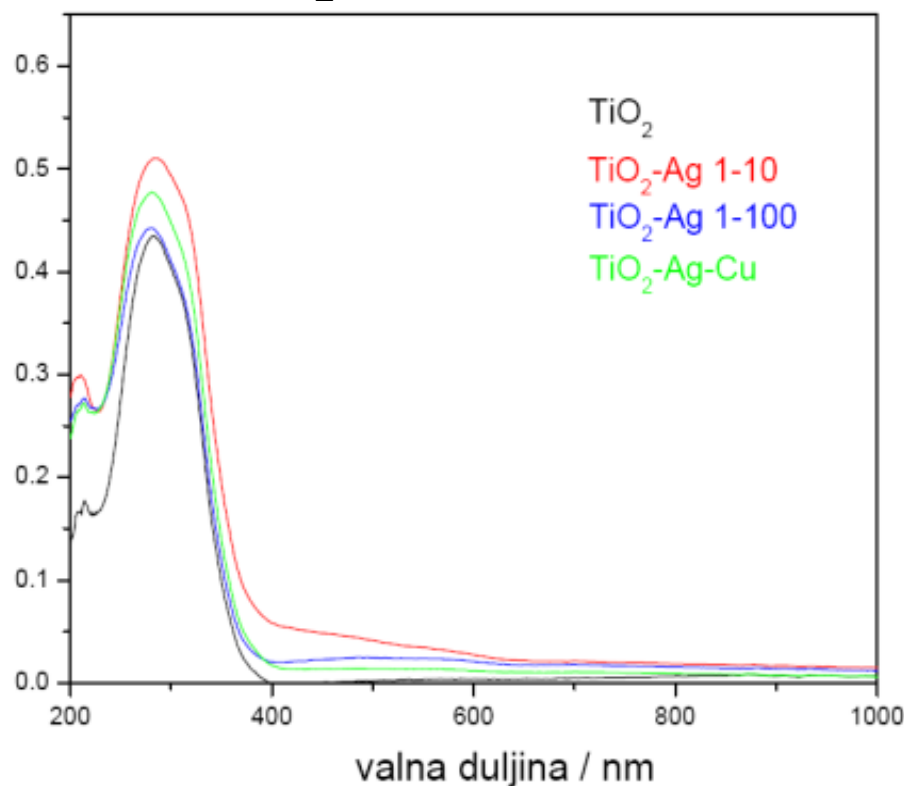


Unutar prstena
antimikrobna aktivnost

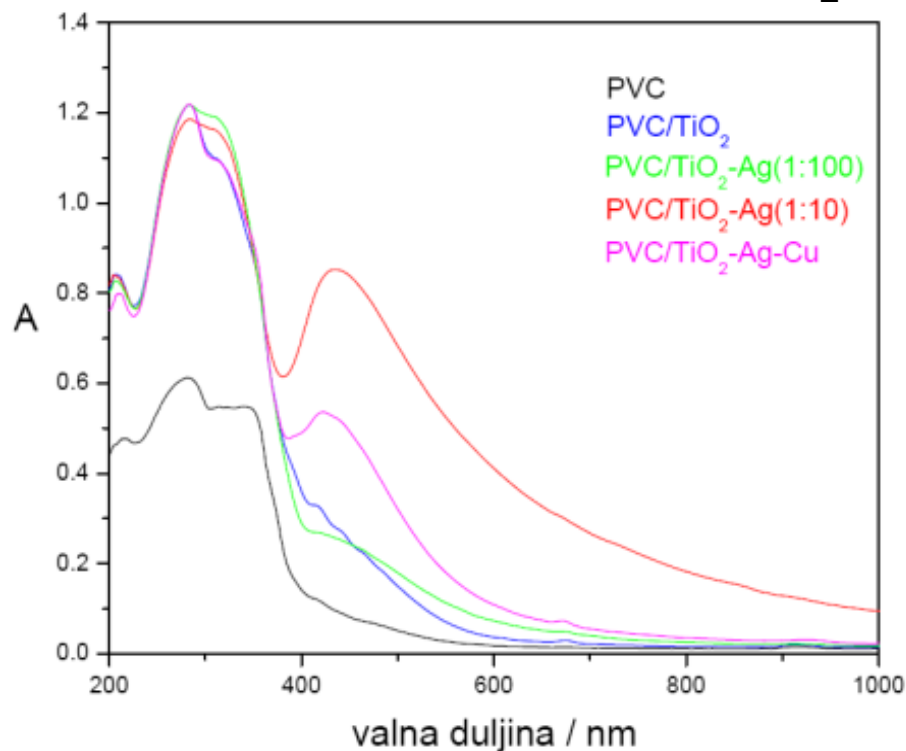
PVC nanokompozit s
aktivnom tvari
TiO₂ + Ag

PVC nanokompoziti – UV blokiranje

UV-Vis spektri aktivnih tvari na bazi TiO_2



UV-Vis spektri PVC nanokompozita s aktivnim tvarima na bazi TiO_2



Inteligentna polimerna ambalaža

- materijali i predmeti koji registriraju uvjete u pakiranju ili okolini koja okružuje hranu
- indikator da je hrana još uvijek svježa ili da je ambalaža oštećena, čuvana na odgovarajućim temperaturama u cijelom lancu opskrbe ili da je hrana pokvarena
- prisutan je vanjski ili unutarnji pokazatelj koji određuje kvalitetu proizvoda

2004. - EU odredba *Regulation 1935/2004*

-dopušta uvođenje aktivne i inteligentne ambalaže

- prisutan je **pokazatelj** koji određuje kvalitetu proizvoda: promjena boje pakiranja, migracija boje, mehanička deformacija
- **pokazatelj** - ukazuje na rast bakterija, promjenu temperature, istek roka trajanja, oksidaciju zapakiranog sadržaja, kemijske i enzimske reakcije u pakiranju

Tehnika	Princip / aktivna komponenta	Primjena
Pokazatelj vrijeme-temperatura (vanjski) <i>Time-temperature indicators (external)</i>	Mehanički	Hrana čuvana u hladnjačama
	Kemijski	
	Enzimski	
Pokazatelj kisika (unutarnji) <i>Oxygen indicators (internal)</i>	Redoks boje	Hrana čuvana u ambalaži s niskom konc. kisika
	pH boje	
Pokazatelj rasta mikroorganizama (unutarnji) <i>Microbial growth indicators (internal)</i>	pH boje	Aseptički proizvodi
	Boje koje reagiraju s određenim metabolitima	

Tablica XII-15. Najvažniji proizvođači i trgovački nazivi vrećica koje sadržavaju apsorber kisika i pokazatelje "inteligentne" ambalaže (Ahvenainen i Hurme, 1997.)

Proizvođač	Zemlja	Trgovački nazivi
Apsorberi kisika na osnovi željeza (<i>Iron-based oxygen absorbers</i>)		
Mitsubishi Gas Chemical Co.,Ltd.,	Japan	<i>Ageless^a</i>
Toppan Printing Co., Ltd	Japan	<i>Freshilizer</i>
Toagosei Chemical Industry Co., Ltd	Japan	<i>Vitalon</i>
Nippon Soda Co., Ltd	Japan	<i>Seaquil</i>
Finetec Co., Ltd	Japan	<i>Sanso-Cut</i>
Multiform Desiccants Co., Ltd	USA	<i>FreshMax^a</i>
		<i>FreshPax</i>
Standa Industrie	Francuska	<i>ATCO^a</i>
Bioka Ltd. (apsorber na osnovi enzima)	Finska	<i>Bioka</i>
"Inteligentni" pokazatelji (<i>Smart indicators</i>)		
Pokazatelji vrijeme-temperatura:		
Lifelines Technology Inc.	USA	<i>Fresh-Check</i>
Trigon Smartpak Ltd	UK	<i>Smartpak</i>
3M Packaging Systems Division	USA	<i>MonitorMark</i>
I-Point Ab	Švedska	<i>I-Point</i>
Visual Indicator Tag Systems Ab	Švedska	<i>Vitsab</i>
Pokazatelji kisika:		
Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd	Japan	<i>Ageless-Eye</i>
Toppan Printing Co., Ltd	Japan	-
Toagosei Chemical Industry Co., Ltd	Japan	-
Finetec Co., Ltd	Japan	-
Pokazatelji ugljikova dioksida:		
Sealed Air Ltd	Velika Britanija	<i>Tufflex GS</i>
Pokazatelji kvalitete ribljih specijaliteta:		
Cox Technologies, Inc.	SAD	<i>FreshTag</i>

^a Tipovi etiketa koje se mogu zalijepiti na poklopac ambalaže

Nanokompozitni materijali i zakonodavstvo

“

Regulativa 1935/2004/EC

Zakonski okvir koji dopušta korištenje aktivne i inteligentne ambalaže, pod uvjetom da poboljšava sigurnost, kvalitetu i rok trajanja zapakirane hrane

Članak 1 – osigurati visoki stupanj zaštite ljudskog zdravlja i zaštititi interese potrošača

Članak 16 - zahtijeva izjave o sukladnosti s propisima i donošenje svih podataka dostupnih nadležnim tijelima

Članak 17 - propisuje da svi materijali trebaju biti obilježeni ili na drugi način identificirani

Nanokompozitni materijali i zakonodavstvo

“

Direktiva 10/2011/EC

„Bilo koji materijal koji dolazi u dodir s hranom mora biti prikladan i neaktivan kako bi se izbjegla migracija tvari u proizvode u količinama štetnim za ljudsko zdravlje te s ciljem smanjenja neprihvatljivih promjena u sastavu i svojstvima hrane.”

Nanokompozitni materijali i zakonodavstvo

Direktiva 90/128/EEC - pozitivna lista kemijskih tvari za plastiku namijenjenu za proizvodnju ambalaže za hranu

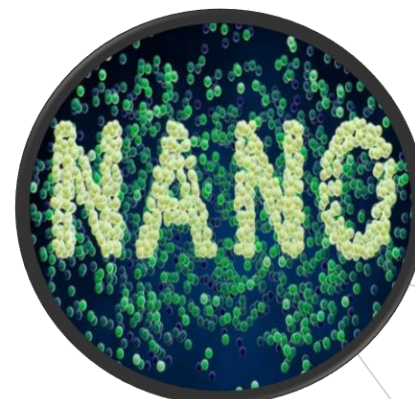
Direktiva 90/128/EEC tzv., "Monomer Direktiva" nadopunjavala se pet puta Direktivama 92/39/EEC, 93/9/EEC, 95/3/EC, 96/11/EC i 99/91/EC

EU 450/2009

Uredba o aktivnim i inteligentnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom

Članak 3 – definicije

- a) Aktivni materijali i čestice
- b) Inteligentni materijali i čestice
- c) Aktivni dodaci
- d) Funkcionalna barijera



✓ **Svi novi sustavi aktivne i inteligentne pakiranja u početku moraju biti ocijenjeni i ispitani - EFSA (Europska agencija za sigurnost hrane)**

Odobrenje A&I komponenata mora biti odobreno u skladu s člancima 7-9 Uredbe 1935/2004 / EZ, nakon podnošenja zahtjeva

Kopolimerizacije

Kopolimerizacije

- kopolimerizacija je istovremena polimerizacija dviju ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj smjesi
- nastanak materijala s novim svojstvima u odnosu na homopolimer (građen od jedne vrste monomera)
- nastaje materijal za nove i posebne primjene na područjima na kojima nije moguće upotrebljavati pojedinačne, polazne polimere
- makromolekule nastale kopolimerizacijom sadrže ponavljane jedinice različitih vrsta monomera, a svojstva pripremljenih kopolimera ovise o udjelu i strukturi
- u većini slučajeva, monomeri imaju veliku sklonost reakcijama kopolimerizacije, a samo je u malom broju slučajeva veća sklonost nastajanju homopolimera

Tipovi kopolimerizacija

prema rasporedu ponavljajućih jedinica

1) Statistički kopolimer

nasumična, nepravilna strukturna raspodjela dviju monomernih jedinica duž kopolimernog lanca.



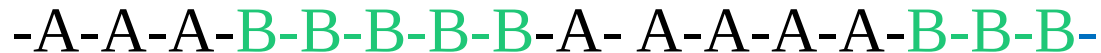
2) Alternirajući kopolimer

dvije monomerne jedinice u ekvimolarnim količinama, naizmjenični raspored



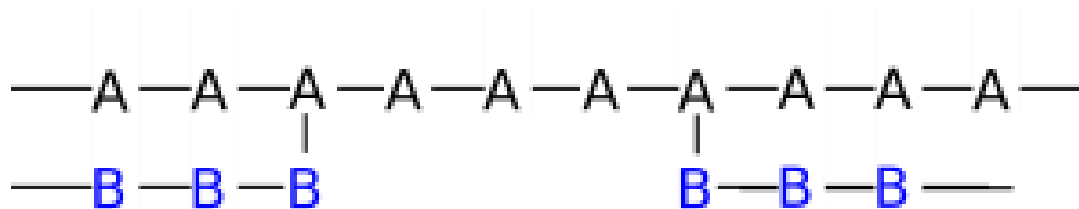
3) Blok kopolimer

duge sekvence (blokovi) ponavljanih jedinica pojedinih vrsta monomera



4) Cijepljeni (graft) kopolimer

razgranati kopolimer - na lancu jedne vrste ponavljanih monomernih jedinica (**temeljni lanac**) vezane su jedna ili više pokrajnjih lanaca druge vrste ponavljanih monomernih jedinica (**bočni lanci**)



Primjeri kopolimera:

- **Kopolimeri etilena:** drugi monomer je npr. propilen, vinil-acetat, metakrilna kiselina.
- **Kopolimeri vinil-klorida:** drugi monomer je npr. propilen, vinil-acetat, akrilonitril.
- **Kopolimeri stirena:** drugi monomer je npr. akrilonitril, butadien, metil-metakrilat.
- **Kopolimeri tetrafluoretilena:** drugi monomer je npr. etilen, propilen, heksafluorpropilen, klortrifluoretilen.

Kopolimeri etilena:

Etilen može stvarati kopolimere s velikim brojem vinilnih monomera, ali je komercijalno prihvaćeno samo nekoliko kopolimera koji imaju unaprijeđena svojstva u odnosu na polietilen.

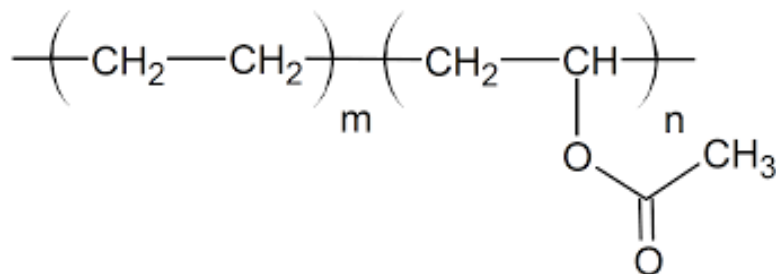
1. Kopolimer etilena i vinil-acetata (EVA, E/VAC)

-vrlo važan kopolimer etilena, prihvaćen u upotrebi

-moguće je dobiti vrlo visoke konverzije pri proizvodnji, komercijalni
proizvodi sadrže od 10 do 60 % vinil-acetata

-u usporedbi s LDPE-om (polietilenom niske gustoće), s povećanjem udjela vinil-acetata, smanjuje se kristalnost i propusnost za plinove, a poboljšava se prozirnost materijala, sjaj površine, savitljivost i elastičnost te kemijska postojanost.

-ima otpornost prema ozonu i UV zračenju, ali ima smanjenu toplinsku postojanost



- postojan je na utjecaj ulja i masnoća (upotreba za pakiranje namirnica)

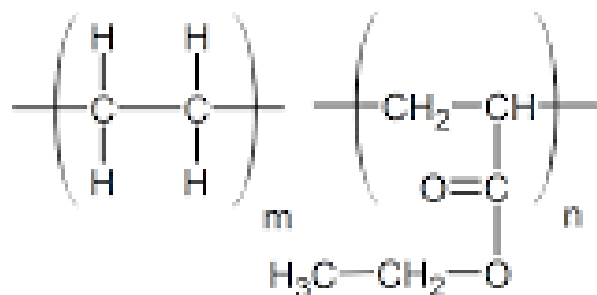
Tipovi kopolimera EVA:

- ***kopolimer s 5 do 15 % vinil-acetata*** sličan je po svojstvima LDPE-u, ali je u prednosti pred LDPE-om jer se lakše prerađuje i manje skuplja: izrada prozirnih filomova za pakiranja prehrambenih i farmaceutskih proizvoda
- ***kopolimer s 15 do 30 % vinil-acetata*** sličan je po svojstvima savitljivom PVC-u, mješljiv je s drugim sintetskim ili prirodnim polimerima pa se upotrebljava za modifikaciju njihovih svojstava, a posebno adhezivnosti (upotreba u papirnoj, tekstilnoj, grafičkoj i kožarskoj industriji)
- ***kopolimer s oko 60 % vinil-acetata*** ima svojstva elastomera i upotrebljava se kao modifikator za druge polimere

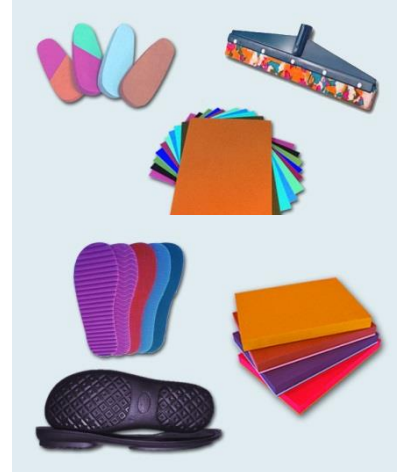
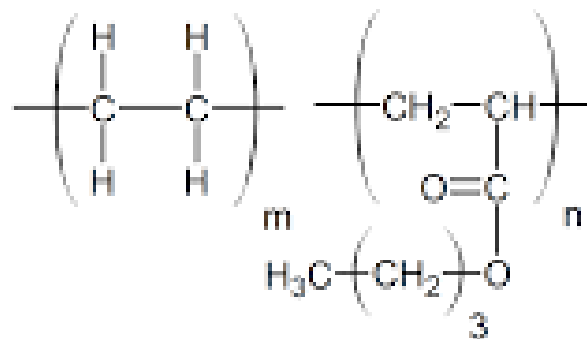
2. *Kopolimeri etilena i estera akrilne kiseline*

- esteri akrilne kiseline s kojima etilen kopolimerizira: etil-akrilat i butil-akrilat

Ethylene-ethyl acrylate (EEA)



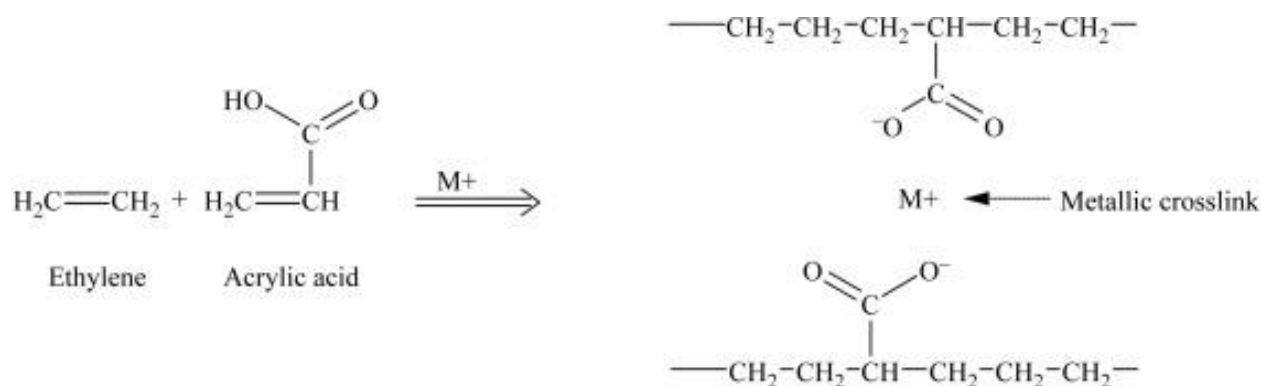
Ethylene-butyl acrylate (EBA)



- ***u odnosu na LDPE, ovi su kopolimeri boljih svojstava elastičnosti i savitljivosti i pri niskim temperaturama, bolje prihvaćaju na svoju površinu tiskarske boje***
- u odnosu na kopolimer E/VAC, ovi su kopolimeri toplinski postojaniji, otporniji na trošenje
- najčešće se upotrebljavaju kao dodatak drugim polimerima, npr. za poboljšanje elastičnosti
- mogu sadržavati čak do 30 % anorganskih punila

3. *Kopolimeri etilena i nezasićenih kiselina* (npr. akrilna, metakrilna, maleinska)

- najčešće se primjenjuje kopolimer etilena s 5-10 % akrilne ili metakrilne kiseline, a karboksilne se skupine djelomično neutraliziraju metalnim ionima
- ovakvi se polimeri nazivaju **IONOMERI**
- ionske su veze povratne pa zagrijavanjem slabe, a hlađenjem se ponovo stvaraju; ionomeri se pri povišenim temperaturama ponašaju kao plastomeri i prerađuju se postupcima za plastomere



- *ionomeri imaju veliku prozirnost, žilavost, dobra abrazivna svojstva, postojani su na utjecaj ulja i masti, deterdženata i raznih kemikalija*
- male su propusnosti za plinove, imaju dobru adhezivnost s drugim materijalima

Kopolimeri stirena:

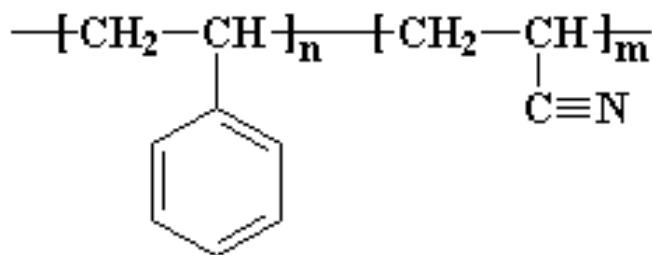
1. Kopolimer stirena i akrilonitrila: stiren-akrilonitrilni kopolimer (SAN)

- dobiva se **kopolimerizacijom** monomera **stirena** i monomera **akrilonitrila**, ponavljajuće jedinice statistički su raspoređene

Udio akrilonitrila: **20-30 %**,

a najčešće je omjer stiren : akrilonitril 76 : 24 %.

- veći udio akrilonitrila od 30 % nije poželjan jer daje žutu nijansu materijalu i materijal se s većim udjelom akrilonitrila teže prerađuje



SAN

U odnosu na polistiren, ima neka bolja mehanička svojstva (žilavost), bolju kemijsku otpornost (otporan je na utjecaj deterdženata, mazivih ulja, naftnih derivata te vodenih otopina kiselina i lužina).

Svojstva SAN-a ovise o udjelu akrilonitrila

Povećanjem udjela akrilonitrila (do 30 %) poboljšava se

- otpornost na kemikalije
- toplinska i UV postojanost
- svojstva površine,
- viskoznost taljevine i tvrdoća.
- savojna čvrstoća i žilavost

(imaju najveću vrijednost pri udjelu AN od 22 mas %)



Upotreba SAN-a - za proizvode slično kao i polistiren,
ali je poboljšanih navedenih svojstava

Najčešće se prerađuje injektiranjem, ekstrudiranjem, puhanjem i prešanjem.

Lagano se boja, koristi se za izradu različitih dijelova za instrumente i aparate, za izradu uredskog i kućanskog pribora.

2. *Kopolimer stirena i butadiena: stiren-butadienski kaučuk (SBR)*

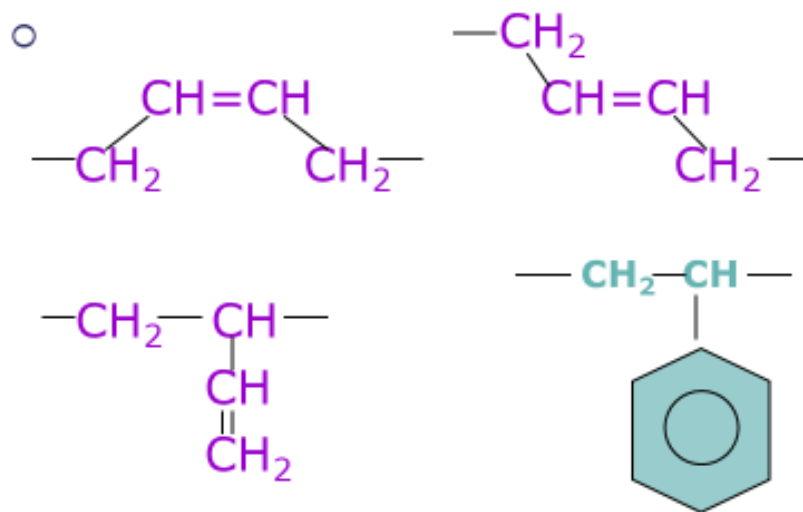
R gume - nezasićeni ugljikov lanac

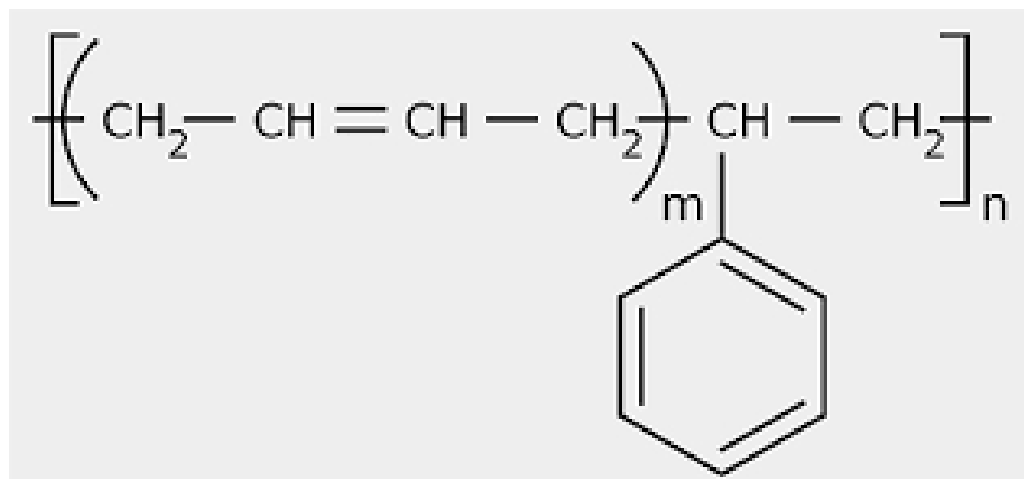
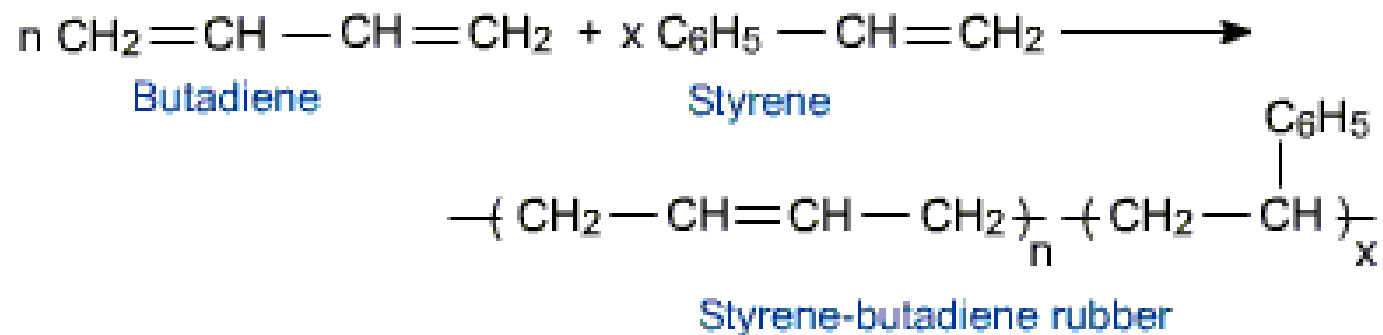
Sintetski kaučuk najveće upotrebe (preko 50 % ukupne proizvodnje sintetskih kaučuka)

Polimerizacija butadiena sa stirenom

- nastaje kopolimer sa sljedećim jedinicama:

cis-1,4-polibutadien, trans-1,4-polibutadien, 1,2-polibutadien, stiren,
tj. prilikom polimerizacije butadiena nastaje smjesa različitih konfiguracija.





Vulkanizacija SBR-a – dobivaju se gumeni proizvodi, za svojstva konačnih proizvoda važan je dodatak različitih aditiva, posebno punila i ojačala

Svojstva

Dodatak stirena unapređuje čvrstoću polibutadiena i otpornost prema abraziji.

Svojstva SBR-a slična su svojstvima prirodnog kaučuka, ali ima manju otpornost na zamor materijala i slabiju otpornost na niske temperature, ali ima bolju otpornost na abraziju (uz dodatak prikladnih aditiva: čađa i bijela punila – SiO_2 , CaCO_3).

Zbog prisutnosti dvostrukih veza u svojoj strukturi, osjetljiv je na toplinsku i oksidacijsku degradaciju koja dovodi do krutosti i krhkosti materijala.

SBR ima slabu kemijsku otpornost. Njegova je otpornost prema otapalima i otpornost prema atmosferskim utjecajima dosta slaba.

- upotreba u temperaturnom području: od -25 do 100 °C

Svojstvo	
čvrstoća	dobra
otpornost na abraziju	odlična
otpornost na niske temperature	dobra
otpornost na atmosferske utjecaje	slaba
otpornost na ozon	slaba
otpornost na povišene temperature	dobra
otpornost na plamen	slaba

Primjena

Primjenjuje se za izradu različitih gumenih proizvoda za svakodnevnu upotrebu. Veliku primjenu ima u automobilskoj industriji kao i u izradi gumenih potplata. Glavni proizvođači: Firestone, Dynasol, Eni, Asahi-Kasei, LG Chem, GoodYear, JSR, Lanxess.



3. *Akrilonitril- butadien-stiren kopolimer (ABS)*

ABS - **terpolimer**,

- dobiva se polimerizacijom **stirena i akrilonitrila** u prisustvu **polibutadiena**

Udjeli monomera variraju:

- od 15 do 35 % akrilonitrila,
- od 5 do 30 % polibutadiena i
- od 40 do 60 % stirena

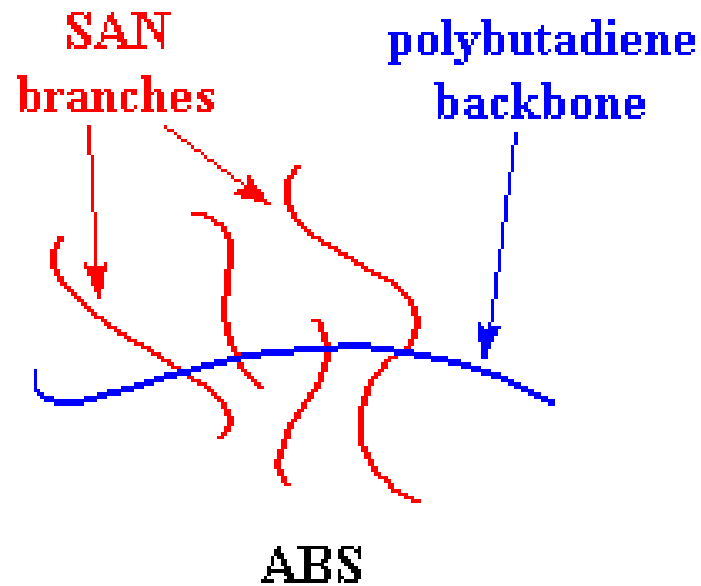
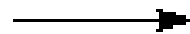
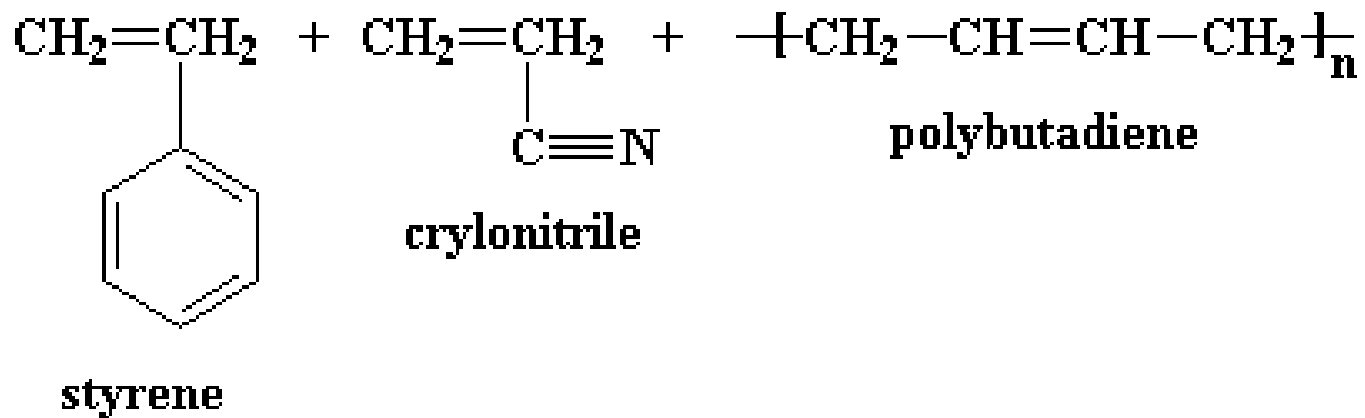
ABS je ima ovakav sastav: ***kopolimer SAN-a i fino dispergirane čestice elastomera (polibutadiena). Dio SAN-a kemijski je povezan s polibutadienom jer nastaje cijepljeni kopolimer polibutadien-g-SAN.***

SAN – pridonosi krutosti, tvrdoći i preradljivosti

Polibutadien (elastomer) pridonosi žilavosti i elastičnosti.

Svojstva ABS-a posljedica su ojačavanja polimera gumom gdje su fine čestice elastomera raspodijeljene (dispergirane) u matrici SAN-a.





Nitrilne skupine iz susjednih lanaca polarne su i međusobno se privlače i tako čvrsto povezuju lanac polimera, zato je ABS žilaviji od polistirena.

Stiren daje **sjajnu i nepropusnu površinu**.

Polibutadien (kaučuk) osigurava **elastičnost** čak i pri niskim temp.

Upotreba ABS-a :

-na temp između -20 i 80 ° C,

a mehanička svojstva razlikovat će se ovisno o temperaturi.

U ABS-u dio SAN-a cijepljen je na lanac polibutadiena i nastaje cijepljeni kopolimer polibutadien-g-SAN što materijalu osigurava ujednačenost svojstava.

Nastanak isključivo cijepljenog kopolimera nije poželjan jer bi se time izgubile prednosti koje pruža heterogeni sustav, a to je u prvom redu povećana udarna žilavost.

Zahvaljujući strukturi ABS ima:

- **odlična mehanička, toplinska i električna svojstva**
- **odličnu kemijsku postojanost**

Na krajnja svojstva ABS-a djelom utječu uvjeti prerade materijala u proizvod:

1. oblikovanje pri visokoj temp.
 - *poboljšava se sjaj i toplinska postojanost*
2. lijevanje pri niskim temp.
 - *velika čvrstoća i otpornost na udarce*
3. moguće je ojačavanje vlaknima i punilima

Promjenom udjela monomera mijenjaju se i uvjeti prerade ABS-a.

Razlikuju se dvije glavne vrste materijala:

1. ABS za ekstruziju
2. ABS za injekcijsko prešanje, tj. ABS visoke i srednje otpornosti na udarce

NEDOSTATAK

Starenje polimera ovisi u velikoj mjeri o sadržaju polibutadiena.

Upotreba ABS-a:

- odvodni cijevni sustavi
- glazbeni instrumenti
- automobilski dijelovi: obloge, auto branici
- medicinski uređaji
- kućišta za električne i elektroničke sklopove
- kacige
- kanui
- zaštitni rubovi namještaja i stolarije
- dijelovi za male kućanske aparate
- igračke (kocke)

ABS je mješljiv s drugim polimerima:

poli(vinil-klorid), polikarbonat, poliuretani i poliamidi.

- laminira se i koekstrudira s većim brojem plastomera.

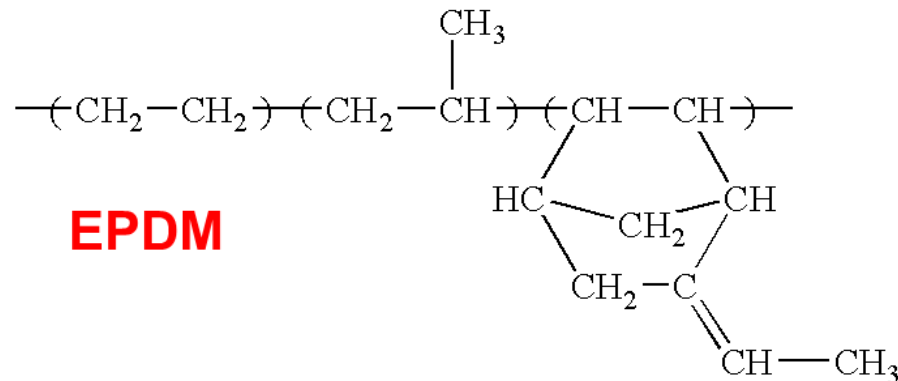
4. Akrilonitril-(etilen-propilen-dien)-stiren (AES)

Nedostatak ABS-a

- nedovoljna postojanost prema atmosferilijama te toplinskoj i fotooksidaciji zbog prisutnog polibutadiena koji sadrži dvostruke veze.

Zato se polibutadien može zamijeniti **etilen-propilen-dienskim (EPDM)** elastomerom

- dobiveni materijal AES ima veliku otpornost prema vanjskim, atmosferskim utjecajima
- udio EPDM-a u AES-u može biti od 30 do 75 % (najčešće od 50 do 70 %)



Vrlo prikladan način dobivanja AES-a - postupak reaktivnog ekstrudiranja SAN-a i EPDM-a upotrebom peroksidnih inicijatora. Ekstrudiranje omogućuje uspješnu reakciju dvaju materijala vrlo različite viskoznosti tijekom prerade.

Radikali inicijatora uzimaju atom vodika s polimera pri čemu nastaju polimerni radikali koji dovode do reakcija graftiranja i umrežavanja.

Tijekom ekstrudiranja dolazi do cijepjenja SAN-a na EPDM i/ili do umrežavanja polimera.

Materijal se sastoji od **SAN-a, EPDM-a** i cijepljenog (graft) kopolimera **EPDM-g-SAN**

- mješavina se naziva

akrilonitril-(etilen-propilen-dien)-stiren kopolimer (AES).

Cijepljeni kopolimer EPDM-g-SAN služi kao kompatibilizator za elastomernu EPDM i staklastu fazu SAN-a.

Postiže se povećana kompatibilnost SAN i EPDM polimera pri čemu dolazi do povećane adhezije dvaju polimernih faza tako što se nastali cijepljeni kopolimer smješta na međupovršini povezujući dvije dotad nemješljive faze.

U manjoj mjeri dolazi i do reakcija oksidacijske degradacije polimernih lanaca jer se proces provodi na visokoj temperaturi.

Udio graft kopolimera i stupnja umrežavanja ovisi o vrsti korištenih polimera te o vrsti inicijatora.

Znatno utječe vrsta korištenog EPDM-a.

- što je veći udio diena, tj. dvostrukih veza, kao raspoloživih mjesta za cijepljenje, veća je količina nastalog cijepljenog kopolimera.

Važan je i udio propilena (20-70%) u EPDM-u

- zbog prisutnosti tercijarnih ugljikovih atoma koji su također mjesta za cijepljenje SAN-a.

Svojstva AES-a ovise o:

- udjelu EPDM-g-SAN
- omjeru homopolimera SAN-a i EPDM-a
- nastalom gelu (umreženja)

Bolja fizičko-mehanička AES-a:

Materijal s manjim udjelom gela (umreženja), a većim udjelom cijepljenog kopolimera ima bolja preradbena svojstva.

Vrlo mala vrijednost MFR-a, kao i intrinzičke viskoznosti, za pojedine polimerne mješavine ukazuje da dolazi do povećanog nastanka umreženih struktura (gela).

Nastoji se dobiti AES kopolimer koji ima svojstva slična ABS-u.

1. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
2. F. P. Gerstle, Composites, u H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges (ur.), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 6, J. Wiley & Sons, New York, 1985, str. 776-820.
3. Z. Hrnjak-Murgić, A. Rešček, A. Ptiček Siročić, Lj. Kratofil Krehula, Z. Katančić, Nanoparticles in Active Polymer Food Packaging, Smithers Pira, Surrey, 2015.