



FKIT MCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije



DEGRADACIJA I MODIFIKACIJA POLIMERA

Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

Degradacija

Degradacija materijala (razgradnja) podrazumijeva različite procese koji **pogoršavaju** njihova svojstva.

Posljedice degradacije materijala



- promjena izgleda i/ili
- pogoršanje mnogih svojstava:
 - mehaničkih
 - kemijskih
 - toplinskih
 - barijernih

DEGRADACIJA POLIMERA

- nastajanje izravnih promjena na polimernim molekulama, njihovoj veličini, razgranatosti, umreženju itd.
- ❖ posljedica promjena u molekulsкоj i nadmolekulsкоj strukturi koje su izazvane kemijskim, toplinskim, mehaničkim, biološkim ili drugim utjecajima, a najčešći je slučaj kombinacija različitih utjecaja.
- ❖ kemijski proces kojim se mijenja sastav i veličina molekula, ali i struktura makromolekule.
- ❖ promjene uzrokovane degradacijom ovise o vrsti polimera i dodataka (aditiva) u njima
- ❖ postoji više tipova razgradnje ovisno o vrsti utjecaja

Degradacija polimera

Uzrok

- ❖ Toplina
- ❖ Kisik
- ❖ Ozon
- ❖ Elektromagnetsko zračenje
- ❖ Radioaktivno zračenje
- ❖ Kemijski čimbenici
- ❖ Mehanička naprezanja
- ❖ Atmosferski čimbenici
- ❖ Biološki čimbenici

Tipovi degradacije

- Toplinska degradacija
- Oksidacijska degradacija
- Ozonizacijska degradacija
- Fotokemijska degradacija
- Ionizacijska degradacija
- Kemijska degradacija
- Mehanička degradacija
- Starenje
- Biorazgradnja

Štetni utjecaji na polimere

Polimeri su tijekom svog životnog vijeka u stalnoj interakciji s okolišem i postupno se razgradaju bez obzira na napore koji se poduzimaju da se to spriječi.

Procesi razgradnje polimera odvijaju se tijekom:

- proizvodnje,
- prerade,
- upotrebe,
- oporavka (recikliranja) i odlaganja.

Sklonost razgradnji, kao i brzina razgradnje, ovisi o specifičnosti svakog **polimera**, a također ovisi o **okolini** u kojoj se oni upotrebljavaju.

Najčešće **istodobno** djeluje više uzroka degradacije ili su **uzastopni**.



- **Primjeri degradacije:**

- ❖ **Polietilen** izložen utjecaju kisika pri povišenim temperaturama postaje krt materijal.

Ta je promjena rezultat smanjenja molekulske mase oksidacijskom razgradnjom te zbog toga povećanjem stupnja kristalnosti boljim rasporedom (slaganjem) nastalih lanaca polimera nižih molekulskih masa.

Konkretan primjer: pucanje, tj. pad čvrstoće plastičnog predmeta izloženog vanjskim uvjetima nekoliko godina

- ❖ **Polibutadien (elastomer)** – oksidacijom se povećava stupanj umreženja – gubitak elastomernih svojstava.

- ❖ **Poli(vinil-klorid)** – utjecaj povišene temperature (primjerice neprilagođenim uvjetima prerađe) – izrazita promjena boje.

Konkretan primjer: postupno žućenje PVC prozora ili plastičnih kućišta nekih kućanskih aparata izloženih svjetlosti tijekom više godina.

- ❖ **Poli(etilen-tereftalat)** – podložan kemijskoj razgradnji: hidroliza, glikoliza, metanoliza.

TABLE 11.1 Major Synthetic Polymer Degradative Agents

Degradation Agent	(Most) Susceptible Polymer Types	Examples
Acids and bases	Heterochain polymers	Polyesters, polyurethanes
Moisture	Heterochain polymers	Polyesters, nylons, polyurethanes
High-energy radiation	Aliphatic polymers with quaternary carbons	Polypropylene, LDPE, PMMA, poly(alpha-methylstyrene)
Ozone	<u>Unsaturated polymers</u>	<u>Polybutadienes, polyisoprene</u>
Organic liquids/vapors	Amorphous polymers	
Biodegradation	Heterochain polymers	Polyesters, nylons, polyurethanes
Heat	<u>Vinyl polymers</u>	<u>Poly(vinyl chloride), poly(alpha-methylstyrene)</u>
Mechanical (applied stresses)	Polymers below T_g	

C. E. Carraher, Introduction to Polymer Chemistry, Taylor & Francis, 2017., str. 371.

Mehanizmi degradacije

Degradacija polimera odvija se prema različitim mehanizmima degradacije koji ovise o strukturi polimera i uvjetima njihove upotrebe (izloženosti različitim uzročnicima degradacije).

Rezultat degradacije: nepovratne promjene u materijalu.

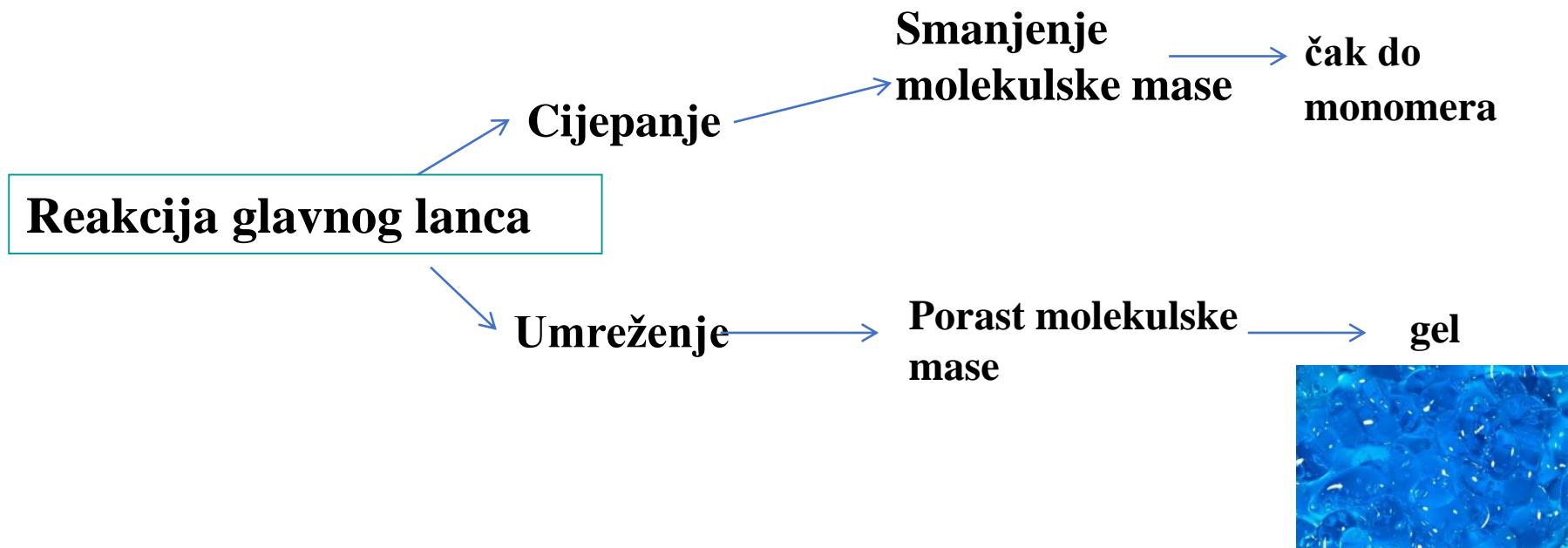
Uglavnom se degradacija odvija kemijskim reakcijama, ali postoje određeni tipovi degradacije kod kojih je degradacija rezultat fizičkih promjena (poremećaj morfologije polimera).

Degradacija je ireverzibilan proces, **kemijski proces cijepanja** primarnih kemijskih veza

Posljedice:

- ❖ *smanjenje molekulske masu*
- ❖ *umreženje*
- ❖ *ciklizacija produkata degradacije*

Mehanizam degradacije



Degradacija polimera

- ❖ Tijekom **upotrebe** polimera u prirodnoj okolini djeluju:
temperatura,
svjetlost,
kisik,
vlaga,
ozon,
naprezanja i dr.



Tijekom **prerade** polimeri su izloženi istodobnom utjecaju:
povišenih temperatura, kisika i mehaničkih naprezanja.





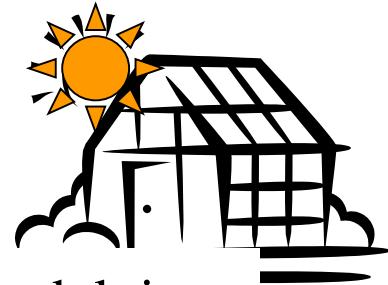
Toplinska degradacija

- ❖ Toplinska razgradnja polimera odvija se lančanom reakcijom, mehanizmom slobodnih radikala.

U inicijaciji, tj. prvom stupnju reakcije, nastaju slobodni radikali, a nakon toga reakcijom propagacije dolazi do pucanja primarnih veza i **znatno se smanjuje molekulska masa**.

Reakcijom terminacije dolazi do kombinacije ili disproporcionaliranja dvaju radikala – nastaju kraći ili dulji segmenti polimernih molekula. Sporedne reakcije: nastajanje dvostrukih veza, grananje, umrežavanje molekula.

Toplinska degradacija



Reakcije toplinske degradacije mogu se, prema nastalim produktima, podijeliti na:

1. depolimerizaciju (proces obrnut od polimerizacije: razgradnja do oligomera i/ili monomera)
 2. statističko pucanje primarnih kemijskih veza
 3. eliminacija funkcionalnih skupina (karakteristično za polimere s funkcionalnim skupinama)
- ❖ Toplinsko cijepanje molekula – odvija se različitim reakcijskim mehanizmima, a nastaju:
- niskomolekulski produkti (oligomeri, monomeri)
 - molekule s nezasićenim krajnjim skupinama
 - produkti razgranate i umrežene strukture





Toplinska degradacija

- ❖ Smanjenje molekulske mase nastaje **pucanjem primarnih veza**, a stabilnost polimera ovisi o jakosti tih veza.

Toplinski su stabilniji polimeri koji sadrže anorganske elemente u temeljnog lancu.

Energija kemijskih veza:

C-F (poli(tetrafluoroetilen), *Teflon*) $\approx 486 \text{ kJ mol}^{-1}$

Si-O (polimeri polisilosani, tj. silikoni) $\approx 444 \text{ kJ mol}^{-1}$

C-C $\approx 347 \text{ kJ mol}^{-1}$

Veća je toplinska postojanost polimera

C_{ar}-C_{ar} $\approx 419 \text{ kJ mol}^{-1}$

s aromatskim skupinama

C-H $\approx 406 \text{ kJ mol}^{-1}$

C_{ar}-H $\approx 419 \text{ kJ mol}^{-1}$

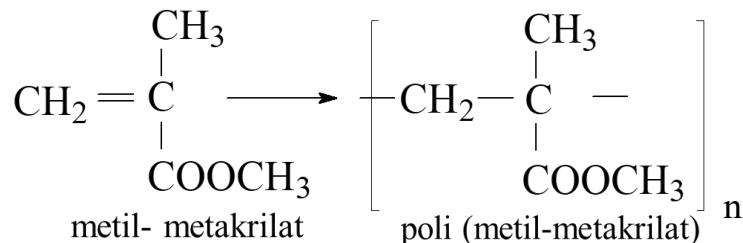


Proces toplinske razgradnje pri **nižim temperaturama**, obično ispod **200 °C**, može se spriječiti dodatkom **toplinskih stabilizatora.**

- ❖ važno za sprečavanje **razgradnje tijekom prerade** polimera
- prerada se odvija u taljevini i to su dovoljno visoke temp. da započne razgradnja materijala.

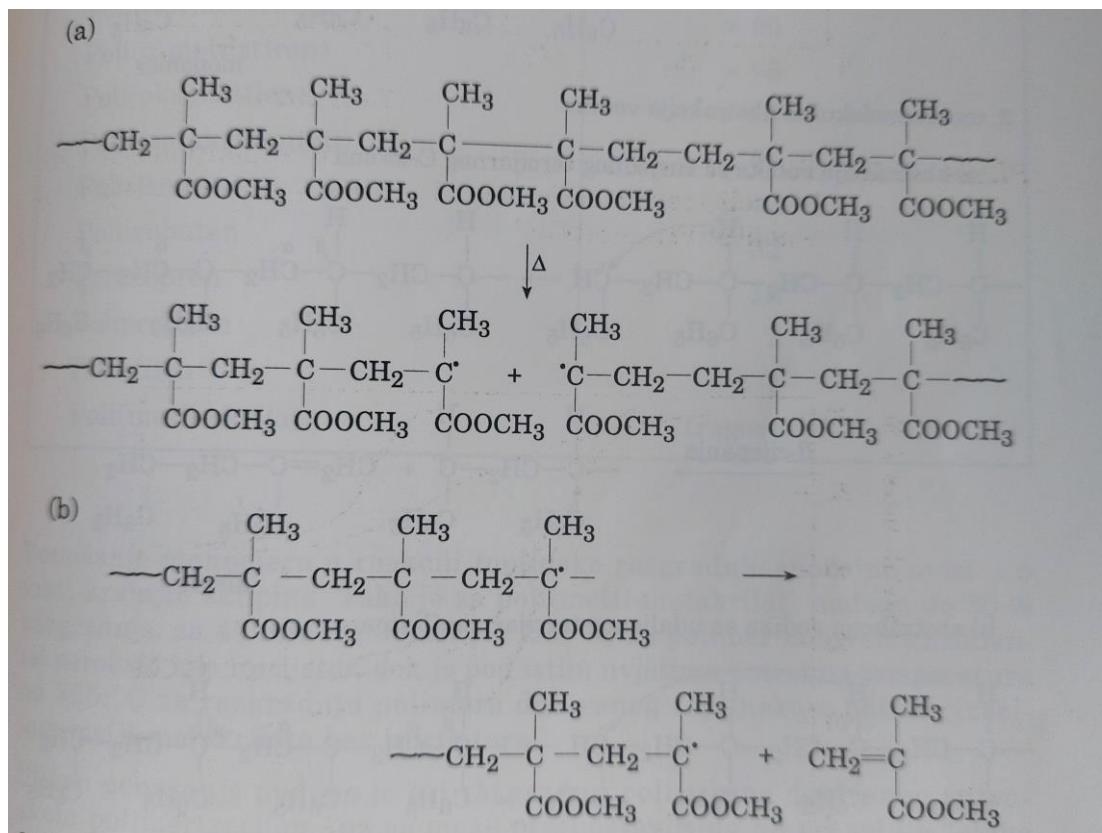


Toplinska degradacija poli(metil-metakrilata)



- a) pucanje lanaca **poli(metil-metakrilata)**, PMMA, pri 180°C
 - b) spontana depolimerizacija

Na kraju dolazi gotovo do potpune pretvorbe polimera u **monomere**.



Toplinska degradacija PVC-a (poseban tip degradacije)

Najnestabilniji polimer

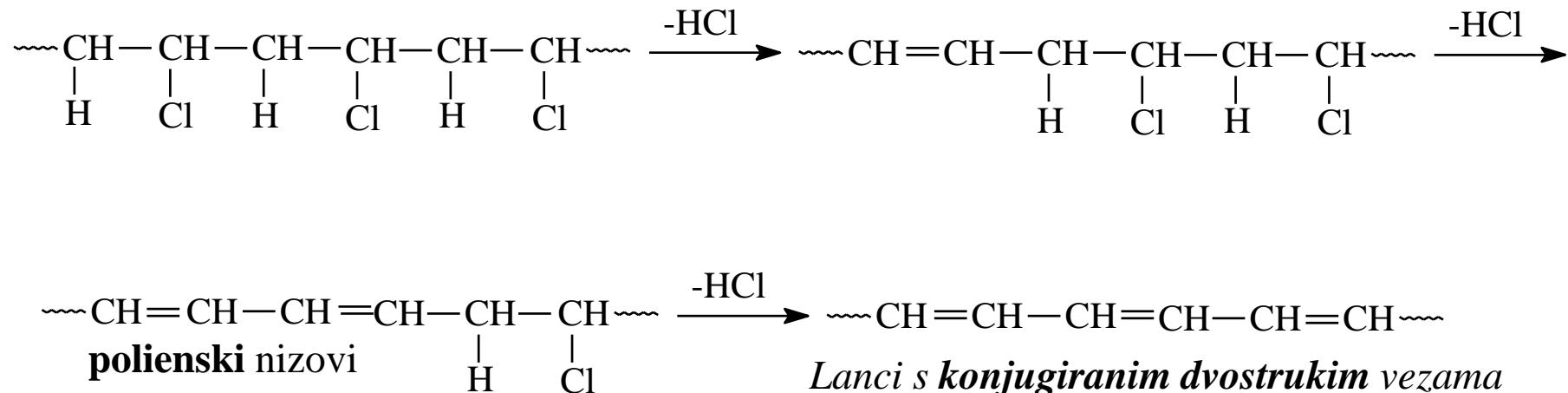
- ❖ razgradnja se odvija izdvajanjem plinovitog HCl-a kroz intra- i intermolekularno dehidrokloriranje
- ❖ ne dolazi do cijepanja osnovnog lanca
- ❖ nastaju polienski nizovi (*s konjugiranim dvostrukim vezama*) i umrežene strukture (*dijelom*)

- ❖ dvostrukе veze uzrokuju obojenje materijala
- ❖ temperatura dehidrokloriranja ovisi o uvjetima okoline
- ❖ već kod 100 °C nastaje mala količina HCl
- ❖ oslobođeni HCl autokatalizira reakciju
- ❖ slijedi brza reakcija, gotovo potpuna pri temperaturi od **250 °C**

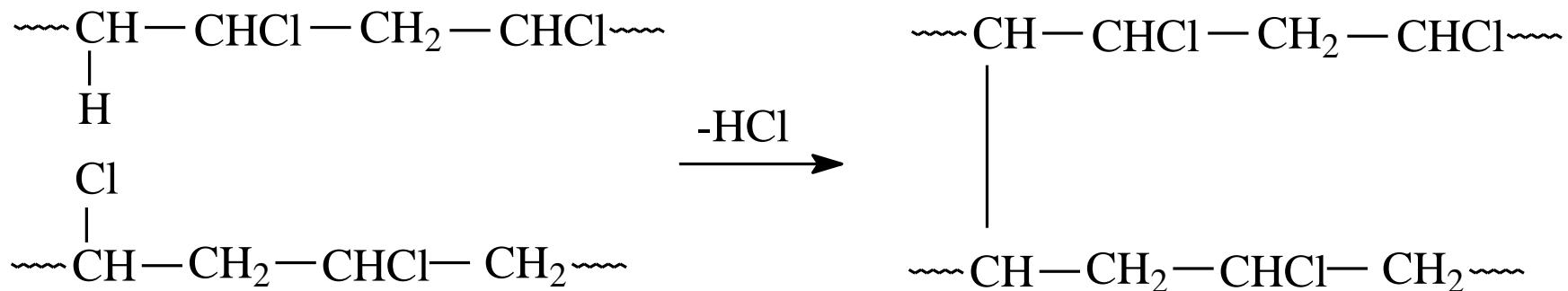
- ❖ dehidroklorirani lanci mogu dalje međusobno reagirati uz formiranje umreženih i cikličkih struktura



a) Intramolekularno dehidrokloriranje makromolekula PVC-a



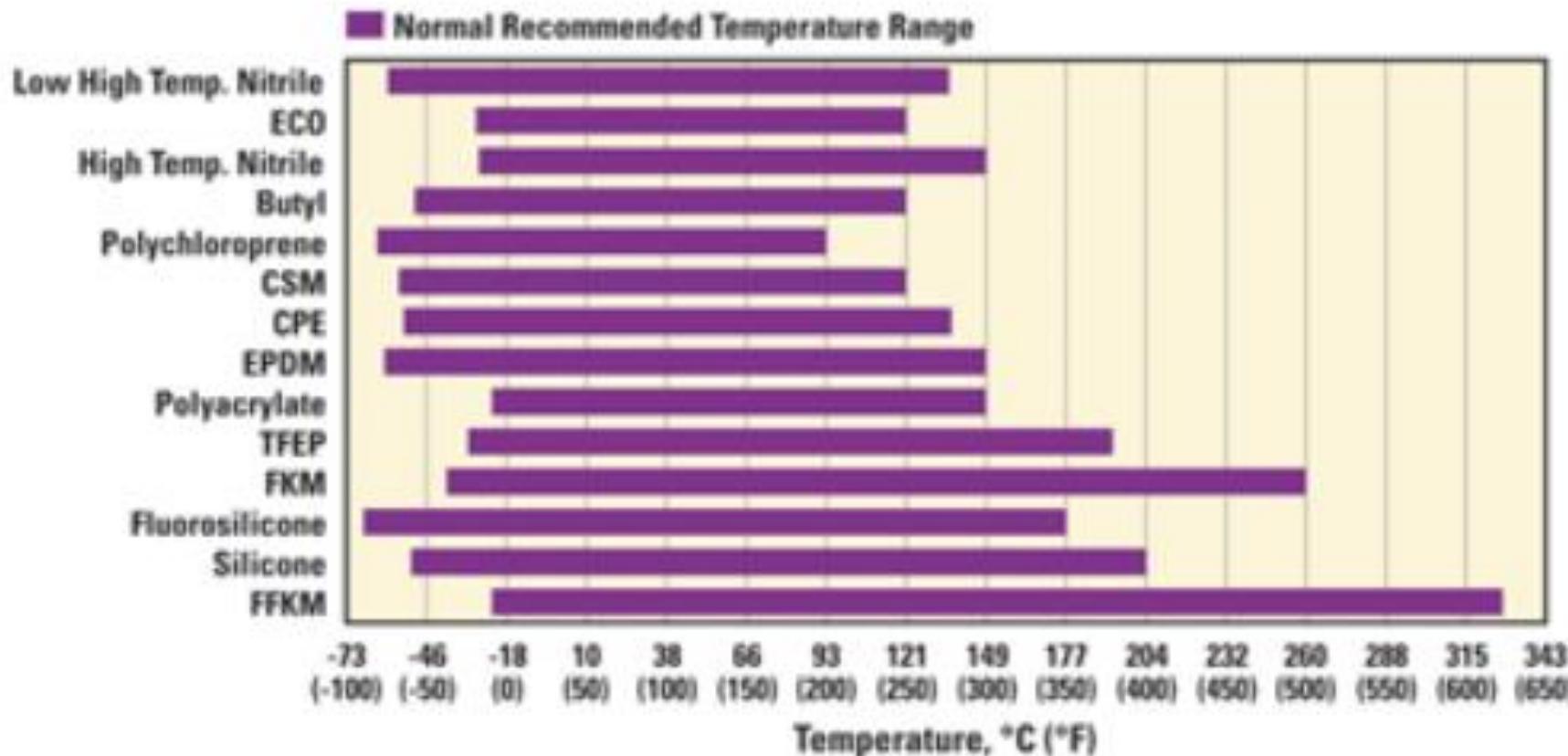
b) Intermolekularno dehidrokloriranje



Termooksidacijska degradacija

- ❖ Toplinski iniciran proces razgradnje u prisutnosti **kisika** naziva se **termooksidacijskom razgradnjom.**
- ❖ odvija se pri temperaturama nižim od onih za toplinsku degradaciju.
- ❖ Primjerice: PP je toplinski stabilan
 - toplinska razgradnja započinje pri 280-300 °C
 - termooksidacijska razgradnja već pri 120-130 °C.
- degradacija koja nastaje zbog reakcija s kisikom mehanizam je koji vodi do nepovratnih promjena u materijalu i slabljenja njegovih svojstava
- događa se čak i prilikom prerade polimernih materijala u zatvorenoj opremi gdje je i dalje prisutno dovoljno kisika da, uz povišenu temperaturu, izazove reakcije degradacije

Temperaturno područje upotrebe različitih vrsta guma



Oksidacijska degradacija

O_2

- ❖ reakcija između polimera i kisika pri temperaturama pri kojima je toplinska razgradnja zanemariva
- ❖ u praksi u svim procesima razgradnje sudjeluje kisik
- ❖ polimeri su (kao i svi organski spojevi) izuzetno podložni oksidaciji
- ❖ **djelovanje kisika ovisi o vrsti makromolekule**
 - jesu li zasićene ili nezasićene
 - sadrže li funkcionalne skupine ili ne
- ❖ nezasićeni polimeri podliježu oksidaciji pri sobnoj temperaturi
- ❖ zasićeni su relativno stabilni,
(do oksidacije dolazi tek pri povišenim temperaturama ili u prisustvu UV svjetlosti).

Oksidacijska razgradnja polimera odvija se **mehanizmom slobodnih radikala, autooksidacijski proces.**

O_2

Nastaju reaktivni radikali: *peroksi-radikali ROO.*

hidroperoksidni radikali HOO.

oksi-radikali RO.

hidroksi-radikali HO.

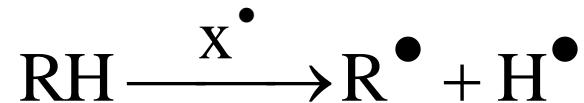
alkilni radikali R.

Osnovna je značajka procesa oksidacijske razgradnje **nastjanje**, a potom **raspadanje** hidroperoksida (**ROOH**).

❖ Inicijacija razgradnje

- odvija se nastanak **slobodnih radikala (R*)** uzrokovana:
 - ❖ **toplinskom**,
 - ❖ **UV svjetlošću**,
 - ❖ **kisikom**,
 - ❖ **ozonom** ili
 - ❖ **hidroperoksidima** nastalim tijekom sinteze ili prerade polimera

Inicijacija razgradnje

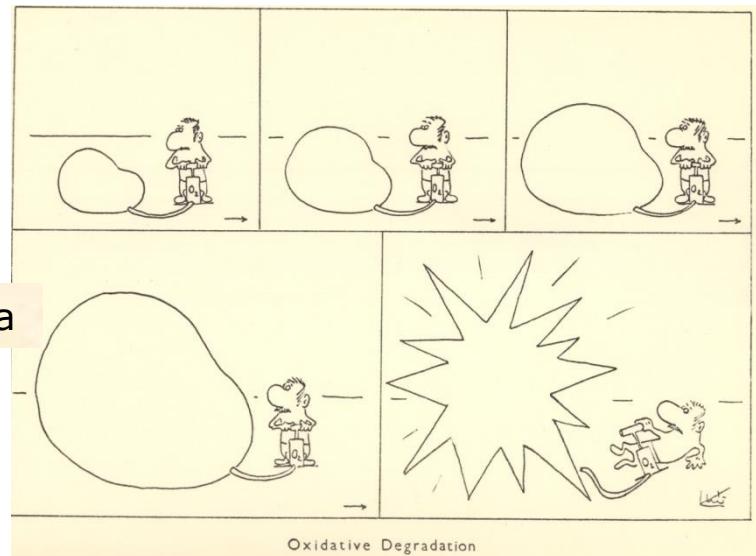


H^\bullet slobodni radikal,

x^\bullet inicirajući slobodni radikal

R^\bullet makromolekulni radikal

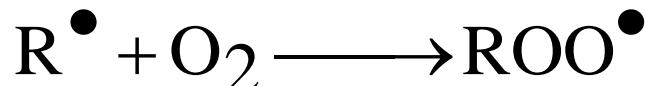
Kada jednom krene razgradnja, snažno se ubrzava



Faza propagacije

❖ kisik u kontaktu s makromolekulskim radikalom R^\bullet :

u vrlo brzoj reakciji nastaje peroksi-radikal:



➤ dovoljno reaktivan za napad na neku od C-H veza u novoj makromolekuli:

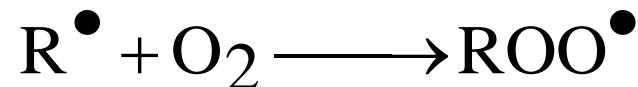


- **Brzina reakcije u ovoj fazi određuje brzinu oksidacijskog procesa,**
- ukoliko postoje lako reaktivna mjesta na molekuli: tercijarni C-atom ili dvostruka veza, brzina oksidacije znatno se povećava.

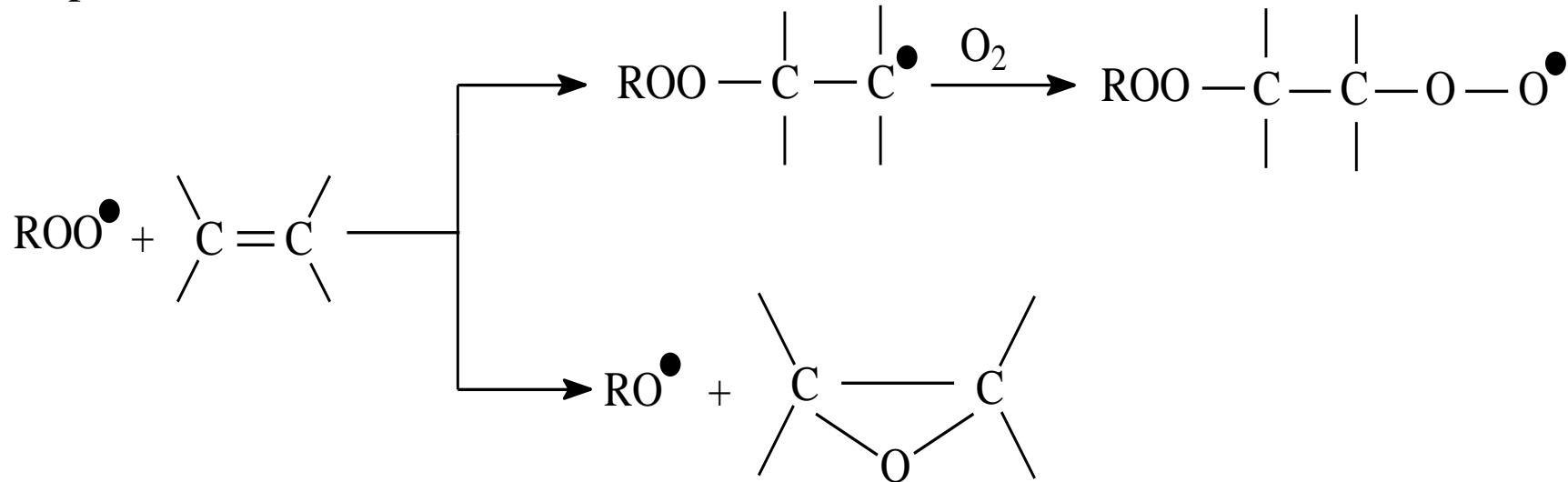
Zato postojanost polimera ovisi o sastavu i strukturi molekule.

Faza propagacije

Novonastali makromolekulski radikal brzo reagira s O_2 u novi peroksi-radikal koji se stalno obnavlja i napada novu C-H vezu u molekuli polimera

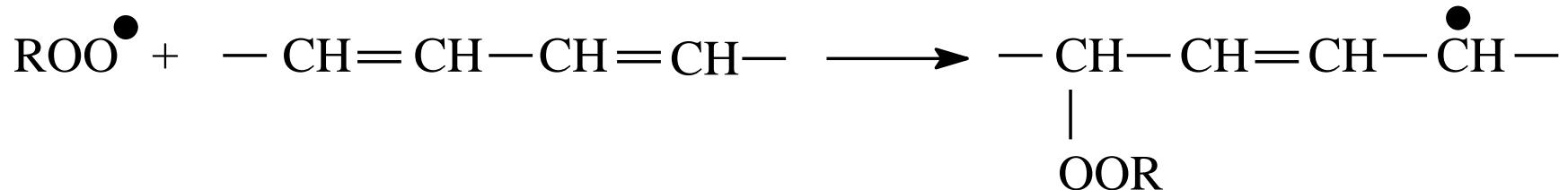


Ako makromolekulski lanac sadrži dvostruku vezu, peroksiradikal će se adirati upravo na tu vezu:

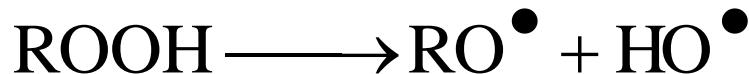


Faza propagacije

- adicija na konjugiranim dvostrukim vezama ostvaruje se prema reakciji:



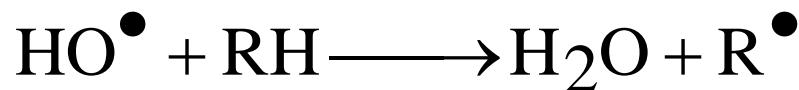
Hidroperoksid (**ROOH**), nastao prethodnom reakcijom, može u seriji reakcija dati **više slobodnih radikala**.



Faza propagacije

- ❖ nastali oksi-radikal RO^\bullet i
- ❖ nastali hidroksi-radikal HO^\bullet

reagiraju s novim makromolekulama (RH) ili s hidroperoksidom:



Faza terminacije

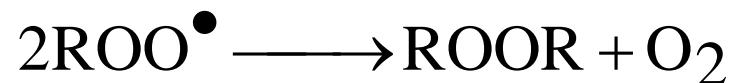
Faza propagacije, tj. aktivnost radikala nastavlja se do reakcije **terminacije**,

tj. sudara dvaju radikala i nastajanja inertnih produkta:



Faza terminacije

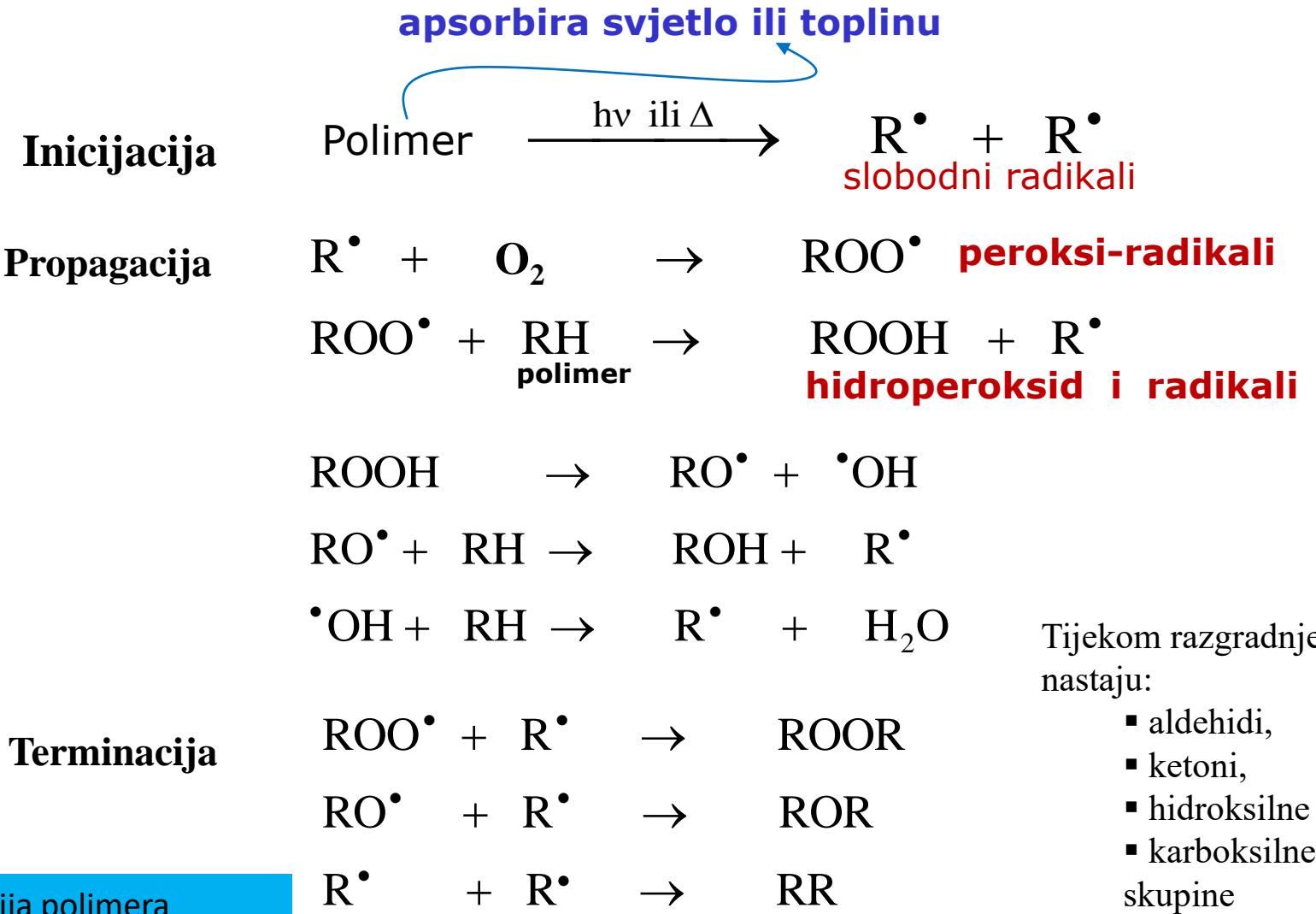
Smatra se da je najvažnija reakcija **terminacije** nastajanje peroksida:



Moguće su i sljedeće reakcije:



Mehanizam oksidacijske degradacije



oksidacija polimera
autokatalitička je reakcija

Stabilizatori

Usporavanje procesa razgradnje – produžuju vijek trajanja polimernog materijala.

Stabilizatori:

- ❖ *toplinski*
- ❖ *antioksidansi*
- ❖ *antiozonanti ili*
- ❖ *fotostabilizatori.*

Izbor stabilizatora ovisi o tipu polimera i vanjskim uvjetima tijekom upotrebe polimernog materijala.



Antioksidansi

- tvari koje usporavaju ili potpuno zaustavljaju oksidacijsku degradaciju; stabilizacija polietilena, polistirena, polipropilena.
- na mehanizmu terminacije lančane reakcije oksidacije temelji se mehanizam djelovanja **antioksidansa** (AH) ili općenito inhibicija oksidacije:



Različiti antioksidansi: fenoli, amini, sulfidi, tioli.

Antioksidans u vrlo brzoj reakciji s peroksi ili oksiradikalom daje reaktivni H-atom te prelazi u radikal **A[•]** koji je stabilan, tj. **neaktivan**.

- ❖ Ozon (O₃) nastaje u Zemljinoj atmosferi kao rezultat djelovanja ultraljubičastih zraka na molekule kisika (pri tome dolazi do razdvajanja molekularnog kisika (O₂) na atome kisika (UV fotoliza kisika) koji onda reagiraju s O₂ i nastaje O₃).
Ozonski omotač: važan za život na Zemlji.
- ❖ Nepoželjna je prisutnost ozona blizu tla, tj. u zraku. Jak je oksidans, štetan je za zdravlje. Nastaje u povećanim koncentracijama u onečišćenom zraku kao rezultat reakcije Sunčevog zračenja i atmosferskih onečišćenja kao što su dušikovi oksidi i ugljikovodici.
- ❖ Ozonizacija **nije** autokatalitički proces
 - reakcija se zaustavlja čim se prekine dovod ozona, odvija se samo na površini polimera; različit mehanizam od procesa oksidacije
- ❖ Prvi simptom razgradnje: **pojava mikronapuklina** na površini materijala; ozonske napukline, eng. *ozone cracking*, nastaju okomito na smjer naprezanja

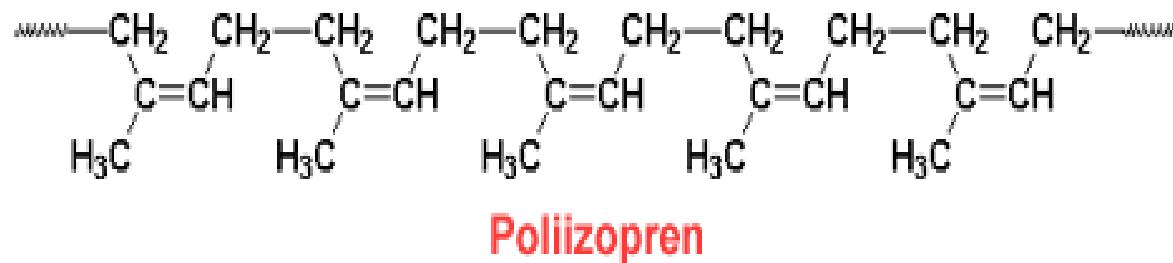


Ozonske napukline

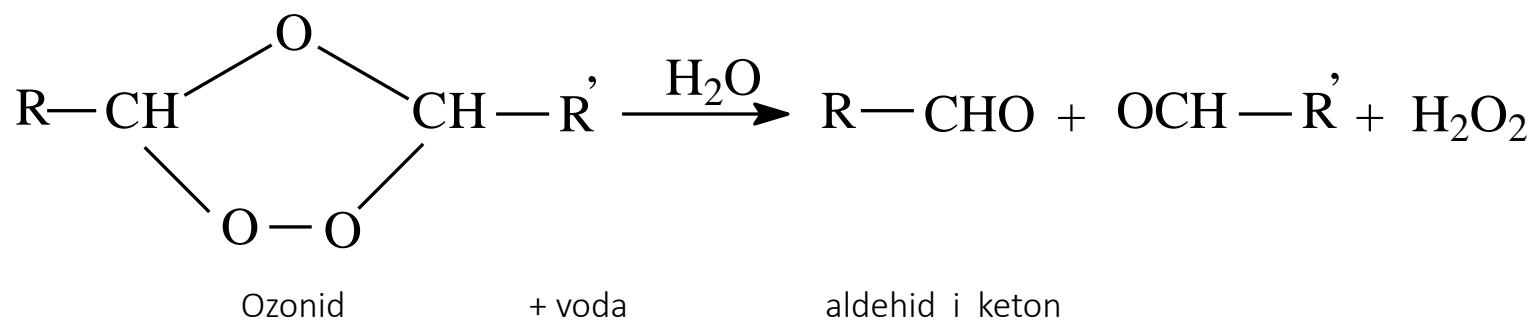
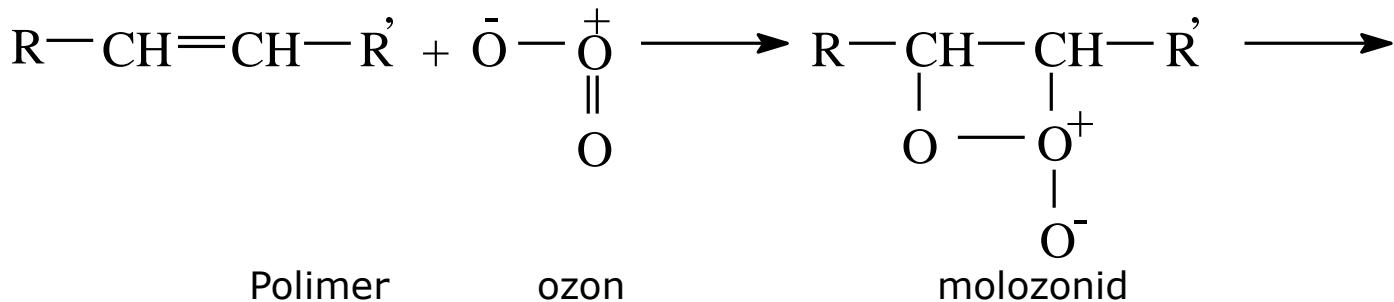


- ❖ Već i niska koncentracija ozona u zraku zahtijeva antiozonsku stabilizaciju dienskih guma da zadrže zadovoljavajuću kvalitetu tijekom upotrebe jer su **nezasićeni polimerni materijali podložni degradaciji pomoću ozona** (polibutadien, poliizopren, nitrilne gume).

- Ozon napada dvostrukе veze i zato pretežno pridonosi razgradnji u gumama koje sadrže dvostrukе veze, osobito u automobilskim gumama ili izolirajućim materijalima. Dolazi do pada gustoće umreženja u gumama i oksidacije materijala (promjene u strukturi materijala) te na kraju do pada mehaničkih svojstava materijala.
- Primjer: elastomerni materijal **poliizopren**



- izravna adicija ozona na dvostruku vezu, nastaje nestabilan **molozonid** koji se pregrađuje u **ozonid**:



Ozonidi su vrlo **reaktivni**, lako reagiraju s **vodom** što uzrokuje cijepanje osnovnog polimernog lanca uz nastajanje **aldehida i ketona**.

Zasićeni polimeri puno su otporniji prema ozonu od nezasićenih iako i oni mogu reagirati s ozonom.

Obično se uočavaju površinske pukotine u smjeru okomitom na primjenjenu deformaciju kada se prekorači kritična vrijednost naprezanja. Neposredno iznad kritične vrijednosti uočavaju se duge i duboke pukotine dok pri visokim vrijednostima naprezanja ozonske pukotine postaju brojnije i sitnije su.

Ovakvo oštećenje površine uzrokuje zamućenje i plavičasti sjaj površine gumenih proizvoda. Ovaj fenomen poznat je kao „**frosting**“ jer često nalikuje mrazu. Ovakve se promjene ubrzavaju zbog prisutnosti vlage i topline. „Frosting“ se može izbjegći ili smanjiti dodatkom određenih vrsta voskova s visokim talištem ili antiozonantima kao što su para-fenilendiamini (PPD) i njihovi derivati .

Općenito, otpornost na ozonsko pucanje ovisi o kemijskom sastavu polimera. Elastomeri su posebno osjetljivi na napad ozona, posebno oni s bočnim skupinama koje doniraju elektron (npr. metilne skupine u izoprenu), dok su gume s bočnim skupinama koje privlače elektrone (npr. klor u polikloroprenu) znatno manje osjetljive na napad ozona (prisutnost klora smanjuje reaktivnost s oksidirajućim agensima pa tako daje otpornost materijalu prema ozonu).

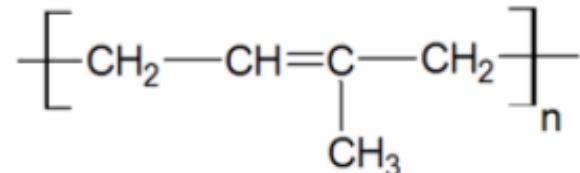
Klasifikacija guma i njihovo označavanje

Standard ASTM D1418 – opća klasifikacija guma

Gume se klasificiraju prema kemijskom sastavu polimernog lanca u sljedeće kategorije (klase):

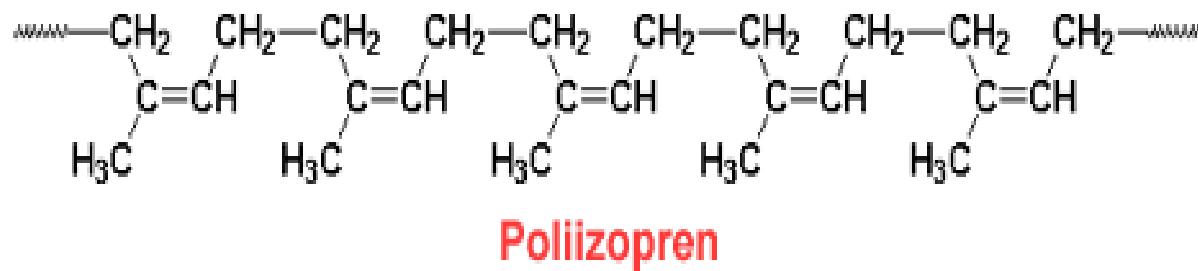
- M - zasićeni polimetilenski lanac
- N - sadrže N u polimernom lancu
- O - sadrže O u polimernom lancu
- R - nezasićeni ugljikov lanac
- Q - sadrže Si u polimernom lancu
- T - sadrže S u polimernom lancu
- U - sadrže C, O i N u polimernom lancu (poliuretanske gume)
- Z - sadrže P i N u polimernom lancu

POLIIZOPREN (IR), R gume



cis-1,4-poliizopren

- ☞ sastoji se od smjese izomernih struktura, vrlo sličan prirodnom kaučuku (prir. kaučuk >99 % cis-1,4-poliizoprena)
- ☞ sintetski poliizopren:
 - 96-98 % cis-1,4-poliizoprena (*Ti katalizator*)
 - 90-92 % cis-1,4-poliizoprena (*alkil-Li inicijator*)
- ☞ zbog razlika u strukturi između prirodnog kaučuka i sintetskog poliizoprena, postoje razlike u obradi i vulkanizaciji



Prirodni kaučuk i sintetski poliizoprenski kaučuk dobro se miješaju s različitim vrstama ulja, punila, antioksidansa i sredstvima za vulkanizaciju pa je moguće dobiti materijal za različite primjene.

Prirodna guma i sintetska poliizopreńska guma elastomeri su s niskom cijenom, a imaju brojna dobra svojstva:

- **dobru otpornost na zamor materijala** (mogu se koristiti za izradu pokretnih dijelova koji rade na niskoj i sobnoj temperaturi)
- **odličnu vlačnu čvrstoću, lomno produljenje i otpornost na abraziju**
- **upotreba u temperaturnom području: od -50 °C do +100 °C**

Prirodna guma ima bolju čvrstoću, a sintetski poliizopren ima bolju otpornost prema niskim temperaturama.

Prirodni kaučuk sadrži prirodne nečistoće koje mogu utjecati na svojstva proizvoda i preradljivost. Sintetski poliizopren ima bolju otpornost prema atmosferskim utjecajima i lakše se prerađuje.

I prirodna guma i sintetski poliizopren otporni su na utjecaj vode, organskih kiselina, alkohola i ketona, ali je ipak za takve namjene još prikladnija i otpornija EPDM guma.

Nisu otporni na nepolarna otapala.

Imaju slabu otpornost na visoke temperature i plamen, a nisu otporne ni na ozon zbog prisutnosti dvostrukih veza u svojoj strukturi (mjesta podložna degradaciji).

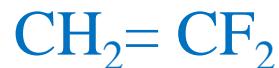
Degradacija se očituje kao cijepanje polimernih lanaca i uzrokuje slabljenje mehaničkih svojstava.

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

FLUORIRANI KAUČUK (FKM, CFM), M GUME

- zasićen je i sadrži C-F veze, koje su jače od C-C i C-H veza
 - rezultat je **stabilan polimer** koji podnosi
ekstremne temperature
i otporan je na kisik i ozon, ulja i otapala
 - ubraja se u najskuplje tipove kaučuka, upotreba samo
u ekstremnim uvjetima
-
- ❖ priprema se kopolimerizacijom **viniliden-fluorida - VF₂**
s nekim od **fluoralkena**
(tetrafluoretilen - TFE, heksafluorpropilen - HFP)

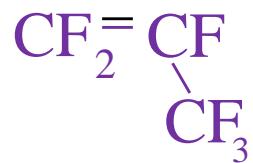
viniliden fluorid, VF₂



tetrafluoretilen, TFE



heksafluorpropilen, HFP

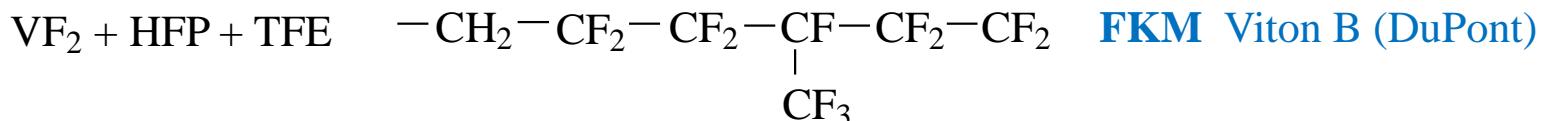
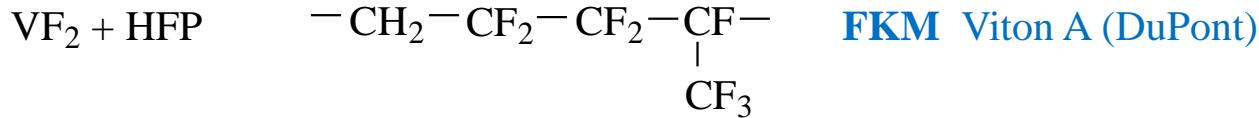


- ❖ reakcijska smjesa pored viniliden-fluorida može sadržavati i dva različita fluoralkena (tipovi **FKM**)

- ❖ prvi fluorirani elastomer, koji je imao svojstva kaučuka, bio je kopolimer viniliden-fluorida i **klor**trifluoretilena (tip **CFM**)

Komercijalni tipovi

- kopolimeri heksafluorpropilena (spojeva bez klora) s vinilidenfluoridom – FKM



- kopolimer trifluorkloroetilena s viniliden fluoridom – CFM



- alternirajući kopolimer propilena i tetrafluoretilena (**FEPM**) - vrlo postojan prema visokim temperaturama te prema djelovanju oksidacijskih sredstava i polarnih otapala

Svojstva FKM vulkanizata

Upotrebljavaju se za izradu predmeta i dijelova od kojih se traži izvanredna izdržljivost kroz dugo vremensko razdoblje, dugotrajna otpornost prema visokim temperaturama oko 200 °C i korozijском djelovanju okoline, odlikuju se dobrom elastičnošću na niskim temperaturama

- **upotreba u temp. području: od -20 do 230 °C
(čak do 300 °C u kratkom vremenskom periodu)**

230 °C	3000 sati
260 °C	1000 sati
290 °C	240 sati
315 °C	48 sati

- pri primjeni na jako visokim temperaturama, mora se izbjegavati veliko mehaničko opterećenje ovih guma
- **izuzetna otpornost na plamen, starenje, ozon i oksidacijska sredstva**
- FKM i CFM otporni su na kemikalije: mineralne kiseline, ulja, goriva, maziva

Primjena

- glavna primjena: u proizvodnji brtvi za dijelove različitih postrojenja (uredaji za podmazivanje, hidraulički uređaji) te za izradu brtvenih prstena za brodske i avionske motore i pogonske uređaje svemirskih brodova
- upotreba kao izolatora - dalekovodi

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



Literatura:

1. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
2. C. E. Carraher, Introduction to Polymer Chemistry, Taylor & Francis, 2017.
3. W. L. Hawkins, Polymer Degradation and Stabilization, Springer, 1984. 1. G. Scott, Mechanisms of polymer degradation and stabilisation, Elsevier, 1990.
4. J. Vohlídal, Polymer degradation: a short review, Chemistry Teacher International, 3(2), 2021, 213-220.
5. <http://www.polymerdatabase.com>
6. <https://practicalmaintenance.net/wpcontent/uploads/Information on-Elastomers.pdf>
7. A. L. Andrade, Plastics and the environment, Wiley, 2003.