

Dr. sc. Jasminka Bonato / Ph. D.
Dr. sc. Đani Šabalja / Ph. D.
Sveučilište u Rijeci / *University of Rijeka*
Pomorski fakultet u Rijeci /
Faculty of Maritime Studies Rijeka
Studentska 2, 51000 Rijeka
Hrvatska / *Croatia*

Pregledni članak
Review article

UDK / *UDC*:
678.7.01

Primljeno / *Received*:
23. rujna 2012. / *23rd September 2012*
Odobreno / *Accepted*:
31. listopada 2012. / *31st October 2012*

TEHNOLOGIJSKI RAZVOJ I PRVE PRIMJENE POLIMERNIH MATERIJALA

TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT AND THE FIRST APPLICATION OF POLYMERS

SAŽETAK

Prirodni polimeri se primjenjuju od postanka ljudskog roda do današnjih dana kada su otkriveni organski i anorganski polimeri [1]. Prirodni polimeri koriste se za hranu, odjeću, obuću, ogrjev i konstrukcijske materijale u obliku škroba, celuloze, vune, kože, pamuka, drveta i prirodnog kaučuka. Kaučuk je bio poznat autohtonom stanovništvu Amerike puno prije dolaska europskih istraživača [2]. Uvjeti primjene određuju mehanička, električna, toplinska, magnetska i optička svojstva. Ta svojstva upućuju na materijale određene strukture i kemijskog sastava. Danas se u svijetu provode vrlo opsežna istraživanja radi dobivanja novih polimernih materijala s posebnim svojstvima, od postojanosti pri visokim radnim temperaturama do velike električne vodljivosti. Posljednjih 50 godina u upotrebi je više novih materijala, nego u svim prethodnim stoljećima, a procjene su da se raspolaze s oko 70 000 vrsta tehničkih materijala [3]. Također, raste i udio primjene raznih legura, polimernih, keramičkih te kompozitnih materijala.

Ključne riječi: *razvoj polimernih materijala, elastomeri i osnovna svojstva, prerada plastike i kaučuka*

SUMMARY

Natural polymers have been used since the beginning of human kind until the present times when we are familiar with organic and inorganic polymers [1]. Natural polymers are used in food, clothes, footwear, heating and construction materials like starch, cellulose, wool, leather, cotton, wood and natural rubber. Native inhabitants in America were familiar with the use of rubber long before the arrival of European explorers [2]. The conditions of use define the electrical, mechanical, heat, magnetic and optical characteristics. These characteristics refer to the structure and chemical composition of these materials. Nowadays, complex researches are carried out in order to obtain new polymeric materials with specific characteristics, those being for example persistence under high temperatures and good electrical conductivity. A greater number of new materials have been used in the last fifty years than in all the centuries before and it is estimated that there are 70,000 types of technical materials available [3]. The percentage of applying various alloys and polymeric, ceramic and composite materials grows constantly.

Key words: *development of polymeric materials, elastomers and basic characteristics, plastic and rubber processing*

1. UVOD

Rana razdoblja povijesti čovječanstva najčešće se poistovjećuju s vrstom otkrivenog materijala, koji se koristio za izradu oružja, različitih alata, nakita i drugog. Od samih početaka razvoj civilizacije povezan je s otkrivanjem i oblikovanjem materijala [4].

Kad je 1839. godine Charles Goodyear zagrijavanjem prirodnog kaučuka (*cis* 1,4-poliizoprena) s manjom količinom sumpora dobio gumu [5], počeo je proces modificiranja prirodnog polimera, tj. započeo je proces vulkanizacije. Razvojem procesa vulkanizacije omogućena je šira potrošnja kaučuka i gume. Prvi sintetski kaučuk nazvan buna proizveden je u Njemačkoj tijekom Prvog svjetskog rata, imao je lošija svojstva od prirodnog kaučuka. U razdoblju između dva svjetska rata u gotovo svim razvijenim zemljama, dolazi do znanstvenih i tehnoloških istraživanja, modifikacija i određivanja strukturnih svojstava polimernih tvari. Industrija polimernih materijala naglo je napredovala zahvaljujući razvoju petrokemije, jeftinim sirovinama i energiji. Prva proizvodnja kod nas je započela 1945. godine u tvornici Chromos u Zagrebu. Mnogi autori su 20. stoljeće nazvali "polimerno doba" jer je proizvodnja plastomera premašila proizvodnju čelika, a predviđa se i daljnji porast svjetske proizvodnje sintetskih polimera. Najviše se proizvode polietilen, polipropilen, poli(vinil-klorid) i polistiren.

Analiza strukture novih materijala koji se koriste za izradu dijelova automobila, zrakoplova, brodova ili čamaca, pokazuje da su bitno drugačijih svojstava nego što su materijali nekad korišteni (Tablica 1). Lakši su, jeftiniji, trajniji, pouzdaniji i ljepši od nekadašnjih.

1 INTRODUCTION

The early period of the human history is usually associated with the type of material discovered in the specific period. These materials were used in manufacturing weapons, various tools, jewelry and others. Since the early beginnings, the development of civilization is related to the discovery and formation of materials [4].

When Charles Goodyear obtained rubber in 1839, by heating rubber (*cis* 1.4-polysoprene) combined with a smaller quantity of sulfur, it was the beginning of the process of the modification of natural polymers, i.e. the beginning of the process of vulcanization. A wider consumption of natural rubber was enabled after the development of the process of vulcanization. The first synthetic rubber, also called buna rubber, was produced in Germany, and it had inferior properties as compared to natural rubber. In the period between the two World Wars, scientific and technological researches were carried out in almost all developed countries, as well as the modification and the defining of structural characteristics of polymeric substances. The industry of polymeric materials developed fast due to the development of petrochemicals, cheap raw materials and energy. As for Croatia, the first production started in 1945 in the Chromos factory in Zagreb. The 20th century is often referred to as "the polymeric age" because during that time the production of polymers exceeded the production of steel. Moreover, a greater growth of the world production of synthetic polymers is predicted. Polyethylene, polypropylene, poly(vinyl-chloride) and polystyrene are most widely produced.

The structure analysis of new materials, used in the production of spare parts in car, airplane, ship or boat industry, manifests that their characteristics are significantly different than the characteristics of the materials used before, Table 1. They are lighter, cheaper, more persistent, more reliable and prettier than the former ones.

Tablica 1. Kronološki prikaz događaja koji su omogućili i unaprijedili proizvodnju sintetskih polimernih materijala [6]**Table 1** Chronological overview of the events which enabled and improved the production of synthetic polymeric materials [6]

Godina / Year	Događaj / Event
Prije 1800. before 1800	Ljudi su koristili prirodne polimere (vuna, pamuk, koža, svila, lakovi, guma) s vrlo malo modifikacija / People used natural polymers (wool, cotton, leather, silk, varnish, rubber) with very few modifications
1839.	Charles Goodyear pronašao proces vulkanizacije / Charles Goodyear discovered the process of vulcanization
1868.	John Wesley Hyatt izumio celuloid – prvi plastični materijal jer je bitno promijenjen osnovni materijal (celuloza) / John Wesley Hyatt created celluloid – it was the first plastic material because the basic material (cellulose) was significantly changed
1877.	Fredrich Kekule' predložio lančasti oblik polimera / Fredrich Kekule suggested the chain structure of polymers
1893.	Emil Fischer i Hermann Leuchs predložili lančastu strukturu celuloze i eksperimentalno je dokazali / Emil Fischeri Hermann Leuchs suggested the chain structure of cellulose and proved it experimentally
1909.	Leo Baekeland objavio je otkriće fenolne smole – prvi polimer dobiven iz potpuno sintetskih materijala / Leo Baekeland published the discovery of phenolic resin – the first polymer obtained from completely synthetic materials
1924.	Hermann Staudinger – predložio lančastu strukturu potpuno sintetskih polimera / Hermann Staudinger suggested the chain structure of completely synthetic polymers
1925.–1940.	Adicijskom polimerizacijom sintetizirani – PVC, PMMA, PS, PE, PVAC, PAN, SAN / PVC, PMMA, PS, PE, PVAC, PAN, SAN were synthesized through addition polymerization
1934.	Wallace Carotthes – sintetizirao najlon postupkom kondenzacijske polimerizacije / Wallace Carotthes–synthesized nylon in the process of condensation polymerization
1940.–1950.	Kondenzacijskom polimerizacijom proizvedeni PET i nezasićeni poliester / PET and unsaturated polyester produced in the process of condensation polymerization
1955.–1970.	Proizvedeni mnogi polimeri različitim postupcima – PC, silikoni, acetal, epoksi i poliuretanske smole. Proizvedeni prvi kompozitni materijali upotrebom sintetskih smola i ojačivača (staklena vuna, ugljična vlakna, aramidna vlakna (Kevlar) / Numerous polymers produced in various processes: PC, silicones, acetals, epoxies and polyurethane resin. The first composite materials were produced through the use of synthetic resin and boosters (glass wool, carbon fibers, aramid fibers (Kevlar)
1970.–1990.	Unaprijeđeni postupci dobivanja i svojstva polimera koji su na mnogim mjestima zamijenili metal i drvo / Polymer characteristics and the processes of obtaining them were improved. The latter substituted metals and wood in many occasions.
1990.–2000.	Proizvedene su sintetske smole vrlo sofisticiranih svojstava kao što su: visokotemperaturna otpornost, niska zapaljivost, osjetljivost na svjetlo, električna vodljivost, biorazgradljivost i biokompatibilnost. Poboljšana svojstva katalizatora koja su omogućila bolja i nova svojstva polimera / The synthetic resin, with very sophisticated characteristics, was produced. These characteristics are high temperature resistance, low flammability, light sensitivity, electric conductivity, biodegradability, bio compatibility. The catalyst characteristics were improved and they provided new and improved polymer characteristics.

Oznake i značenje kratica u tablici 1:

PVC – polivinil-klorid; PE – polietilen;
 PMMA – poli (metil-metakrilat);
 PVAC – poli (vinil-acetat); PS – polistiren;
 PAN – poli (akrilonitril); SAN – stiren/akroni-
 trilni kopolimer.

Marks and meaning of abbreviations in table 1:

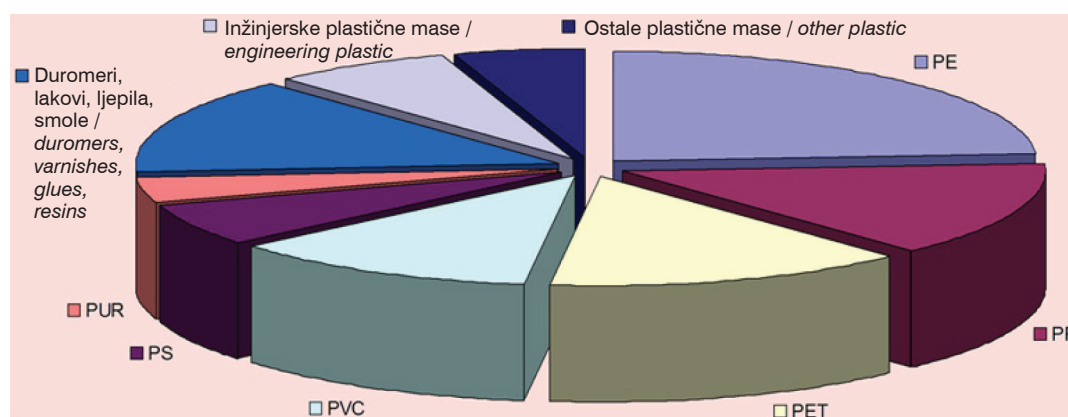
PVC – polyvinyl chloride; PE – polyethylene;
 PMMA – poly (methyl-metacrylate);
 PVAC – poly (vinyl-acetate); PS – polystyrene;
 SAN – styrene/acrylonitrile copolymer;
 PAN – poly (acrylonitrile).

2. POLIMERNI MATERIJALI

Polimerni materijali se ubrajaju u najvažnije tehničke materijale današnjice. Osim što služe kao zamjena za uobičajene materijale poput stakla, metala, drveta ili keramike, njihov nagli razvoj u 20. stoljeću ubrzao je i napredak mnogih drugih područja ljudske djelatnosti. Primjena polimernih materijala prisutna je danas u brodogradnji, elektroindustriji, transportu te u području proizvodnje roba široke potrošnje (Slika 1).

2 POLYMER MATERIALS

Polymer materials are considered to be the most important technical materials of today. Apart from the fact that they serve as a substitute for standard materials such as glass, metals, wood or ceramics, their fast development in the 20th century has also accelerated the improvement of many other fields of human activity. The use of polymeric materials today in the field of shipbuilding, electrical industry, transport and in the field of consumer goods is immense, Picture 1.



Slika 1. Udjeli korištenih polimera u svijetu 2002. godine (ukupno, $210 \cdot 10^6$ tona) [7]
 Picture 1 Portions of polymers used in the world in 2002 (the total of $210 \cdot 10^6$ tons) [7]

Tablica 2. Prednosti i nedostaci polimera u odnosu na metale i keramike [8]

Table 2 Advantages and disadvantages, as compared to metals and ceramics [8]

Prednosti / Advantages	Nedostaci / Disadvantages
Male ρ / Low ρ	Laka zapaljivost / Easily flammable
Dobro gušenje vibracija / Good vibration damping	Podložnost starenju / Aging susceptibility
Dobra kemijska postojanost / Good chemical resistance	Utjecaj prerade na svojstva / Processing influence to their properties
Dobra otpornost na trošenje / Good wear resistance	Ovisnost svojstava o vanjskim utjecajima / Properties' dependence on external influence
Mali faktori trenja / Low friction coefficient	Mali modul elastičnosti / Low modules of elasticity
Velika rastezna čvrstoća / Good tensile strength	Tvrdoća / Hardness
Lako oblikovanje / Easy shaping	Neekonomična izrada manjeg broja proizvoda / Non-economic production of lower number of products

U odnosu na metale i keramike, polimeri imaju niz prednosti i nedostataka.

Compared to metals and ceramics, polymers have a number of advantages and disadvantages.

3. ELASTOMERI

Polimerni materijali obuhvaćaju plastomere, duromere i elastomere. Kaučuk i guma spadaju u *elastomere*. Ta podjela se temelji na njihovim mehaničkim svojstvima, što se može izraziti različitim modula elastičnosti, kao u tablici 3.

3 ELASTOMERS

Polymer materials include thermoplastics, thermosets, and elastomers. Natural rubber and rubber belong to the group of *elastomers*. This classification is based on their mechanic proper-

Tablica 3. Elastomeri – osnovna svojstva i primjena [7]**Table 3** Elastomers, their basic characteristics and application [7]

Elastomeri <i>Elastomers</i>	Osnovna svojstva <i>Basic characteristics</i>	Primjena <i>Application</i>
CR	Izvrсна otpornost na djelovanje povišenih temperatura, ozona, ulja i atmosfere, izvršna otpornost na plamen, slabija električna svojstva od NR / <i>Extreme resistance to high temperatures, ozone, oil, and atmosphere. Extreme resistance to flame, weak electric properties than NR</i>	Statičke i dinamičke brtve, obloge od čelika / <i>Static and dynamic seals, steel lining</i>
NBR	Izvršna otpornost na ulja, relativno slaba električna svojstva, slaba svojstva pri niskim temperaturama / <i>Extreme resistance to oils, relatively weak electric properties, weak properties at low temperatures</i>	Crijeva za benzin, kemikalije i ulja / <i>Oil, chemicals and petrol hoses</i>
NR	Izvršna fizička svojstva, dobra otpornost na abraziju, dobra električna svojstva, osjetljivost na djelovanje ozona i atmosfere / <i>Extreme physical characteristics, good resistance to abrasion, good electric properties, sensibility to ozone and atmosphere influence</i>	Brtve, pneumatici, zračnice / <i>Seals, pneumatics, inner tubes</i>
SBR	Dobra fizička svojstva, dobra električna svojstva, izvršna otpornost na abraziju / <i>Good physical characteristics, good electric properties, excellent resistance to abrasion</i>	Brtve, pneumatici / <i>Seals, pneumatics</i>

Oznake i značenje kratica u tablici 3:

CR – polikloroprenski kaučuk;

NBR – butadien-akrilonitril;

NR – prirodni poliizopren (guma);

SBR – stirena butadien.

Elastomeri se upotrebljavaju za izradu amortizera, podloga, ventila, raznih brtvi, transportnih remena i drugih proizvoda koji zahtijevaju otpornost na mehaničke utjecaje, na atmosferijske, ozon i na temperature, odnosno tražene radne uvjete.

Jednokomponentni polimeri se rijetko primjenjuju, već se radi zadovoljavanja određenih zahtjeva osnovna komponenta miješa s pogodnim dodacima (Tablica 4).

Dodaci pridonose njihovoj boljoj preradljivosti i poboljšanju svojstava te povećavaju i uporabnu vrijednost gotovih proizvoda. Dodaci polimerima u masi polimernih materijala sudjeluju s 5 – 7 %. Svjetska potražnja za dodacima polimernim materijalima procijenjena je na 9 milijuna tona, uz godišnje stope rasta podjednake godišnjim stopama rasta potražnje za plastikom. Smanjenje uporabe dodataka, uzrokovano zahtjevima koji se postavljaju zbog zabrinutosti za okoliš, usporilo je rast potražnje te se procjenjuje kako će ona u idućih 5 godina iznositi 3 – 4 % na godinu [9].

ties, which can be easily expressed through the elastic modulus variable, as shown in Table 3.

Abbreviations, marks and meanings in Table 3:

CR – *polychloroprene rubber*; NBR – *acrylonitrile butadiene*; NR – *natural polyisoprene (rubber)*; SBR – *styrene butadiene*.

Elastomers are used in the production of shock-absorbers, bases, valves, various seals, conveyer belts and other products which demand resistance to mechanical influence, atmospheric agents, ozone and temperature and other required working conditions. Single-component polymers are rarely applied, and in order to meet certain needs the basic component is mixed with appropriate additives, Table 4.

Additives upgrade their process ability and improve their characteristics. They also raise the functional value of the final products. Polymer additives take share of 5 – 7 % in the total mass of polymer materials. The world demand for polymer additives is estimated to 9 million tons, with the annual growth rate being the same as the annual growth rate in the demand of plastic. A decreased use of additives, caused by the environmental reasons, has slowed the growth in demands and it is estimated that in the next five years the demand will be 3-4 % per year [9].

Tablica 4. Dodaci polimerima [7]**Table 4** Polymer additives [7]

Dodaci čistim polimerima <i>Pure polymers additives</i>	Primjeri <i>Examples</i>
Reakcijske tvari / <i>Reaction substances</i>	Umreživala, pjenila, dodaci za smanjenje gorivosti / <i>Cross-linking reagents, foaming agents, additives for the reduction of flammability</i>
Modifikatori mehaničkih svojstava / <i>Mechanical properties modifiers</i>	Dodaci za povećanje žilavosti, čvrstoće, modula elastičnosti, omekšivači / <i>Additives for increasing toughness, strength, elastic modulus, softeners</i>
Modifikatori površinskih svojstava / <i>Surface properties modifiers</i>	Regulatori adhezivnosti, antistatici / <i>Adhesiveness controller, antistatic agents</i>
Modifikatori optičkih svojstava / <i>Optical properties modifier</i>	Bojila, pigmenti / <i>Colours, pigments</i>
Poboljšivači preradljivosti / <i>Processing aids</i>	Regulatori viskoznosti, toplinski stabilizatori / <i>Viscosity controllers, heat stabilizer</i>
Poboljšivači postojanosti / <i>Resistance aids</i>	Svjetlosni stabilizatori, antioksidansi / <i>Light stabilizers, antioxidants</i>
Ostali dodaci / <i>Other additives</i>	Punila, mirisi / <i>Fillers, odours</i>

4. PRERADA PLASTIKE I KAUČUKA

Negativna kretanja u gospodarstvu RH odražala su se i na preradu plastike i kaučuka. Od 1995. godine bilježe se prva pozitivna kretanja, pa se s 2,35 % udjela u bruto domaćem proizvodu došlo na 3,21 % u 1998. godine, ali je u 1999. godini zabilježen velik pad na 1,85 %. U 2003. godini taj je udio ponovno narastao na 2,81 %, a u 2004. godini iznosio je 2,47 % [9]. Današnja proizvodnja plastičnih proizvoda iznosi blizu 60 % one iz 1990. godine, a proizvodnja gumenih proizvoda je zanemariva.

U 2003. godini je u područje polimerstva investirano oko 105, a u 2004. godini 127 milijuna kuna [8]. Područje polimerstva jedno je od najduže rastućih industrijskih područja, s neprekidnom stopom kontinuiranoga rasta od gotovo 60 godina. Svjetska potrošnja polimernih materijala bilježi više stope rasta od rasta BDP-a, a rast plastičarske industrije u Europskoj uniji je 2 do 3 % brži od rasta ukupne industrije. Podaci za Hrvatsku ne uklapaju se u ove trendove [9].

Rezultati nedavno provedenih istraživanja pokazuju da je 19 % polimernih materijala nemoguće zamijeniti alternativnim materijalima. Svjetska je proizvodnja [9] polimera 2004. godine premašila 250 milijuna tona, a predviđanja za 2010. godinu su pokazala da će dostići oko 300 milijuna tona. 2004. diljem svijeta proizvedeno je oko 224 milijuna tona plastičnih materijala ili 5,7 % više nego 2003. Od toga je u Eu-

4 PLASTICS AND RUBBER REFINEMENT

The negative economic trends in the Republic of Croatia have affected the plastic and rubber refinement. In 1995, the first positive trends were recorded, and the share in the GDP increased from 2.35 % to 3.21 % in 1998. In 1999, however, the share decreased rapidly to 1.85%. In 2003, this share grew again to 2.81% and, in 2004, it was 2.47% [9]. The production of plastic products today amounts almost to 60 % of the production in 1990. The production of rubber products, on the other hand, is minor.

In 2003, around 105 million kunas were invested in the field of the polymer science, and in 2004 this investment was 127 million kunas. [8]. The field of the polymer science is one of the most permanently growing industrial fields, with the rate of a continual growth during the period of 60 years. The world consumption of polymer materials records the higher growth rates than the GDP growth rates. The growth of the plastics industry in the European Union is 2 to 3 % faster than the growth of industry in general. The data referring to Croatia do not fit in these trends [9].

The results of the researches conducted recently have shown that for 19 % of the polymer materials it is impossible to find a replacement among any other alternative materials. The world production [9] of polymers exceeded 250 million tons in 2004. It was anticipated in 2010 that the world production will reach 300 million tons. In 2004, 224 million tons of plastic materi-

ropskoj uniji proizvedeno 24 %, a ukupno u Europi 29 % [10].

U svijetu je u 2004. godine potrošeno 190 milijuna tona plastike, a očekuje se da će potrošnja plastičnih materijala do 2010. godine rasti po godišnjoj stopi od 5 % i dostignuti 259 milijuna tona. Razlozi tome su povećanje životnoga standarda i poboljšanje uvjeta življenja u mnogobrojnim do sada nedovoljno razvijenim zemljama te daljnja uspješna zamjena drugih vrsta materijala plastikom. Predviđanja su da će potrošnja polimernih proizvoda u svijetu 2040. godine biti oko 800 milijuna tona.

5. ZAKLJUČAK

Polimerni materijali zbog svojih specifičnih svojstava imaju vrlo široke mogućnosti primjene. Zahvaljujući brojnim primjenama kaučuk i proizvodi na bazi kaučuka se koriste širom svijeta. Kaučuk je elastomer s karakteristikama koje su ga učinile korisnim i jednim od najvažnijih materijala u brodogradnji, transportu, elektroindustriji i u području primjene roba široke potrošnje. Povećanje životnoga standarda i poboljšanje uvjeta života u mnogobrojnim do sada nedovoljno razvijenim zemljama, dovodi do uspješne zamjene drugih vrsta materijala plastikom. Otkrivanje i izrada novih vrsta materijala s novim funkcijama i svojstvima omogućila je izradu različitih uređaja, strojeva te razvoj novih tehnologija.

als were produced around the world, which is 5.7 % more than in 2003. 24 % was produced in the European Union and 29 % in the whole Europe [10].

190 million tons of plastic was spent in the world in 2004 and it is anticipated that the consumption of plastic materials till the year 2010 will grow according to the annual growth rate of 5 % and that it will reach the amount of 259 million tons. The increased life standards and improved life conditions in numerous underdeveloped countries stand as the causes of this growth, along with further successful replacement of other materials with plastic. It is estimated that the consumption of polymeric products will reach the number of 800 million tons by the year of 2040.

5 CONCLUSION

Due to its specific characteristics, polymeric materials have a wide range of applicability. Rubber and rubber-based products are used all around the world because of their numerous possible uses. Rubber is an elastomer with properties which made him one of the most useful and most important materials in shipbuilding, transport, electrical industry but also in the field of wide-consumption products. The upgraded lifestyle and improved life conditions in numerous underdeveloped countries have led to a successful replacement of other types of materials with plastic. The discovery and production of new kinds of materials with new functions and characteristics enabled the production of various devices, machines and the development of new technologies.

LITERATURA / REFERENCES

- [1] http://www.iisrp.com/WebPolymers/00Rubber_Intro.pdf
- [2] <http://www.ffri.uniri.hr/~zvonimir/Materijali/07Polimeri.pdf>
- [3] Pintarić, A., *Inženjerski materijali u elektrotehnici*, 2009.
- [4] http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/vaznost_materijala_ega1.pdf
- [5] Janović, Z., *Polimerizacije i polimeri*, Zagreb, HDKI, 1997.
- [6] Pomenić, L., *Materijali I*, Rijeka, Tehnički fakultet, (elektroničko izdanje)
- [7] <http://www.ffri.uniri.hr/~zvonimir/Materijali/07Polimeri.pdf>
- [8] Čatić, I., et al., *Polimeri – od prapočetak do plastike i elastomera*, Polimeri, 31 (2010), 2, str. 59-70.
- [9] http://bib.irb.hr/datoteka/231172.WPolymeric_materials_and_additives.pdf, G.Barić, Pavlović, G. P., *Polimerni materijali i dodaci polimerima*, Zagreb, Conference paper, 2005., Proizvodnja i prerada polimera u svijetu, Europi i Hrvatskoj
- [10] *Proizvodnja kemikalija, kemijskih proizvoda i proizvoda od plastike i gume*, Hrvatska gospodarska komora, Sektor za industriju, 1997. – 2004.

