

# Znanstveni projekt *Odnosi struktura - svojstvo modificiranih polimernih materijala*

Priredio: Ivan ŠMIT

## Uvod

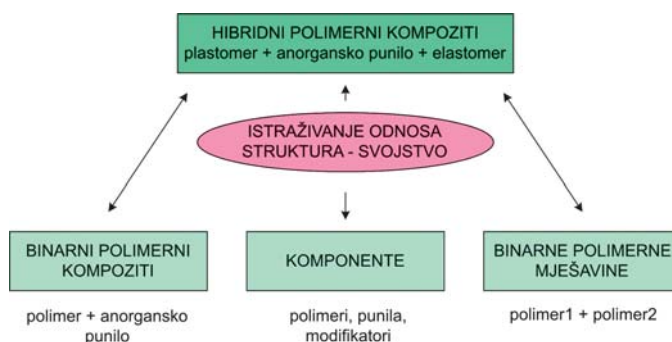
Jedan od dugogodišnjih razvojnih istraživačkih smjerova u *Institutu Ruđer Bošković* jest istraživanje polimera: sintetskih i prirodnih polimera (ovamo ne pripadaju istraživanja biomakromolekula u živim organizmima koja se provode u sklopu projekata iz područja proteomike i genomike). Znanstveni projekt MZOŠ-a *Odnosi struktura - svojstvo modificiranih polimernih materijala* izvodi se od 2. siječnja 2007. godine u *Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju (LRKD)* i nastavak je istraživanja sintetskih polimernih materijala u LRKD-u u sklopu projekta *Sinteza, karakterizacija i modificiranje polimera zračenjem* voditelja dr. sc. Franje Ranogajca i dugogodišnje tradicije radijacijske kemije polimera koju je on uspostavio i vodio. Projekt je dio znanstvenog programa *Novi funkcionalni materijali* voditelja dr. sc. Svetozara Musića iz *Zavoda za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković* i dostupan je elektronički na mrežnoj adresi [bib.irb.hr](http://bib.irb.hr) (broj projekta 098-0982904-2955).

## Pregled istraživanja

Zbog zahtjeva za što funkcionalnije polimere optimiranih svojstava i za zdraviji okoliš područje istraživanja širokoprimjenjivih, modificiranih i specijalnih polimera te njihove primjene i dalje se širi u različitim prepoznatljivim smjerovima. To su: uvođenje anorganske komponente (punila) u polimer i proizvodnje lakih mikrokompozitnih i nanokompozitnih materijala, modificiranje osnovnog polimera drugim polimerom i kompatibilizatorom (polimerne mješavine), razvoj novih specijalnih ili funkcionalnih polimera, orijentacija na polimere iz alternativnih izvora (biomakromolekule, anorganske i kopolimerne makromolekule) i ekološke polimere (homopolimeri, biorazgradljive makromolekule), mogućnosti recikliranja i općenito modificiranja svakoga pojedinog polimera (reciklati, odnosno modificirani polimerni materijali). To je razlog zašto su istraživanja u sklopu projekta *Odnosi struktura - svojstvo modificiranih polimernih materijala* fokusirana na proučavanje odnosa strukture i svojstava perspektivno zanimljivih plastomera (polipropilena i poli(etilen-oksida)) te njihovo modificiranje kaučucima i punilima (mješavine, mikrokompoziti i nanokompoziti) te ionizirajućim zračenjem.

Polimerni kompoziti postaju jedno od područja najdjelotvornijeg širenja primjene poliolefina kao konstrukcijskih plastomera zbog mogućnosti optimiranja svojstava i dobivanja novih proizvoda s povoljnim omjerom cijena/svojstvo, a u novije vrijeme i ispunjavanja funkcionalne uloge. Uvođenjem punila, tj. krutih anorganskih čestica povisuje se krutost, tvrdoća i otpornost na abraziju poliolefina, ali se pritom snizuje njegova žilavost. Dodatni problemi u primjeni nepolarnih poliolefina su loša adhezija, kompatibilnost i močivost, otežano tiskanje i reaktivnost. Za poboljšanje žilavosti i interaktivnosti na međupovršini polimer-punilo dodaju se modifikator žilavosti i kompatibilizator. Radi pojednostavnjenja procesa prerade razmatra se dodatak samo jednoga kaučuka, cijepljenoga ili blok-kopolimera, koji istodobno može biti dobar modifikator žilavosti i kompatibilizator. Optimiranje mehaničkih svojstava polimernih kompozita moguće je na temelju istraživanja utjecajnih čimbenika u nizu *priprava uzoraka / modifikacija → interakcije / efekti → struktura → svojstva*, a posebice odnosa strukture i svojstava načinjenih hibridnih kompozita.

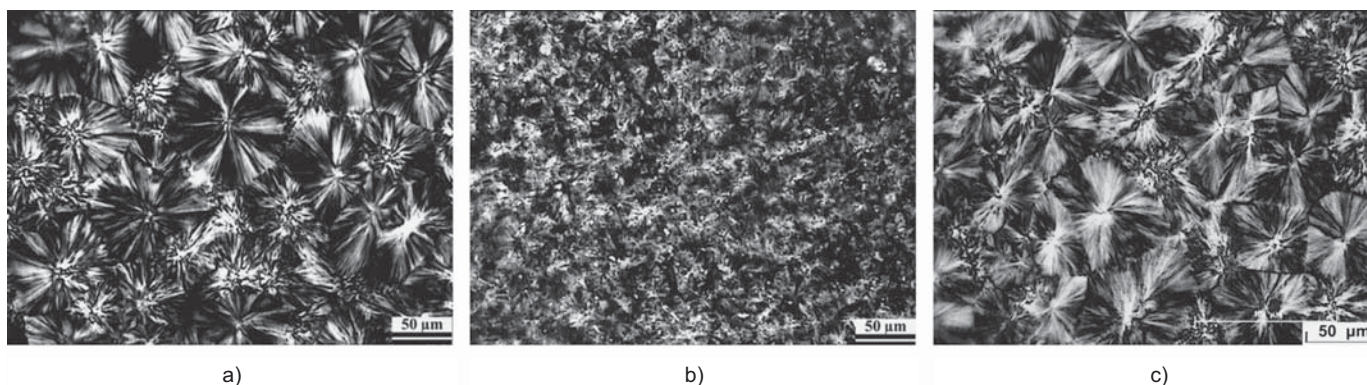
Informacije takvih sustavnih istraživanja susljednih utjecaja upotpunjuju se usporedbom odnosa struktura → svojstvo za ternarne kompozite polimer/punilo/kaučuk s istima za sastavne binarne kompozite polimer/punilo i mješavine polimer/kaučuk te sa značajkama čistih komponenata (slika 1). Cilj je takvih istraživanja spoznati kako dodaci utječu na restrukturiranje polimerne matrice te kako restrukturirana polimerna matrica i konačna morfologija ternarnih kompozita utječu na mehanička svojstva kompozita. Takvim se temeljnim istraživanjima odnosa struktura → svojstvo sustava ternarnih kompozita polipropilen/silika(ti)/kaučuk na trenutačnom projektu omogućuje stvaranje konstrukcijskih plastomera optimiranih uporabnih svojstava.



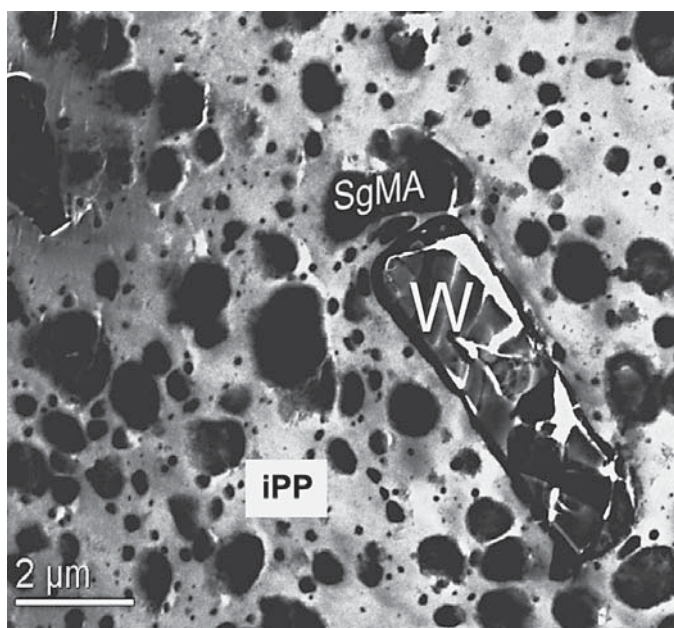
SLIKA 1 - Shematski prikaz uspoređivanja hijerarhijskih polimernih sustava na temelju istraživanih odnosa strukture i svojstava

Istraživani su kompoziti izotaktnog polipropilena (iPP) sa silikatnim punilima (talk, *wollastonit*) te aktualni sustav sa silikama. Dobiveni su podaci o utjecajima (ne)obrađenosti površine i veličine čestica punila. Uspoređivana je djelotvornost različitih kaučuka kao modifikatora žilavosti i kompatibilizatora u iPP mješavinama i iPP kompozitima: stirenski blok-kopolimeri stiren/etilen-*blok*-butadien/stiren (SEBS) i SEBS kopolimer cijepljen s maleinskim anhidridom (SEBS-*g*-MA) te metalocenski kopolimeri polipropilena (mEPM). Svojstva komponenata, njihovi udjeli i međudjelovanja utječu na strukturu i svojstva iPP kompozita i mješavina tijekom njihove pripreme izravnim prešanjem i modificiranja zračenjem. Kristalizacijski su parametri rezultat konkurentnih efekata nukleacije, steričkih smetnji, solidifikacije i migracije/difuzije iPP lanaca iz rastaljenih otočica u rastuće kristalite/sferolite te orijentacije iPP kristalita i čestica punila u matrici. Tako se, primjerice, sferolitna morfologija polipropilena (slika 2a) transformira u sitnosferolitnu i zrnastu nukleacijom česticama punila i kaučuka (slika 2b), dok povišeni udio kaučuka pojačava sferolitizaciju solidifikacijskim efektom (slika 2c).

Cilj je utvrditi kako strukturiranje iPP matrice i konačna morfologija hibridnih kompozita utječu na mehanička svojstva kompozita (istezanje i zareznu savojnu žilavost i zareznu žilavost po Charpyju). Primjerice, žilavost se ternarnih iPP kompozita povisuje većim davanjem svih kaučuka: polipropilenski kopolimeri mEPM stvaraju odvojenu morfologiju i pridonose ovom povećanju uglavnom kao modifikatori žilavosti, dok SEBS i SEBS-*g*-MA kaučuci dodatno povećavaju žilavost kao kompatibilizatori koji enkapsuliraju čestice punila (morfologija jezgra-ljuska – e. *core-shell*) (slika 3).



SLIKA 2 - Sferolitna morfologija polipropilena (2a), nukleacijski efekt punila PP/wollastonit 92/8 (2b) i solidifikacijski efekt kaučuka PP/mEPM 90/20 (2c)



SLIKA 3 - Kombinirana morfologija iPP/wollastonit/SEBS-g-MA kompozita: odvojena morfologija + jezgra-ljuska (core-shell) morfologija

Aktualnim sustavnim istraživanjem radijacijske kemije poli(etilen-oksida) (PEOX, PEO)\* i njegovih kompozita modificiranjem ionizirajućim zračenjem s obzirom na svojstva samog polimera (molekulna masa) i na uvjete ozračivanja (ukupna doza, brzina doze, atmosfera, temperatura itd.) mogu se optimirati uvjeti za pripremu polielektrolita, nanokompozita i hidrogelova poboljšanih svojstava. Poli(etilen-oksida) jedan je od komercijalno najvažnijih polimera koji se primjenjuje u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji, a ima i kliničku primjenu zbog netoksičnosti, biokompatibilnosti i nebiodegradabilnosti. Primjenjuje se i kao separator i elektrolitno otapalo u polimernim elektrolitima (litij-ionskim baterijama). Radijacijska kemija poli(etilen-oksida) još nije sustavno istražena i zbog nepodudaranja u literaturi provodi se istraživanje koje uzima u obzir utjecaj većine ključnih faktora (molekulna masa poli(etilen-oksida) a, doza, brzina doze, atmosfera tijekom zračenja, tip uzoraka (prah, pastile, film) i stanje (čvrsto, taljevina, vodena otopina) u kojem je uzorak zračen na stupanj umreženja i degradacije, struktura, morfologija, toplinska i mehanička svojstva uzoraka poli(etilen-oksida).

Dodatkom nanopunila dolazi do kompleksne interakcije zračenja, punila i matrice poli(etilen-oksida) u kompozitima s nanosilikom.

Poli(etilen-oksida) je česta polimerna matrica za nanokompozite čija je radijacijska modifikacija još slabije istražena i uz slične nedostatke (nesustavno) kao kod istraživanja samog poli(etilen-oksida). Prepoznata je važnost odabira vrste i veličine nanočestica na ishod radijacijskog modificiranja, kao i mogućnost interakcija utjecaja nanočestica i ionizirajućeg zračenja na svojstva nanokompozita poli(etilen-oksida) te se očekuje da će istraživanja kombiniranog utjecaja zračenja i dodatka nanopunila koja su u tijeku omogućiti optimiranje uvjeta pripreme (slika 4).

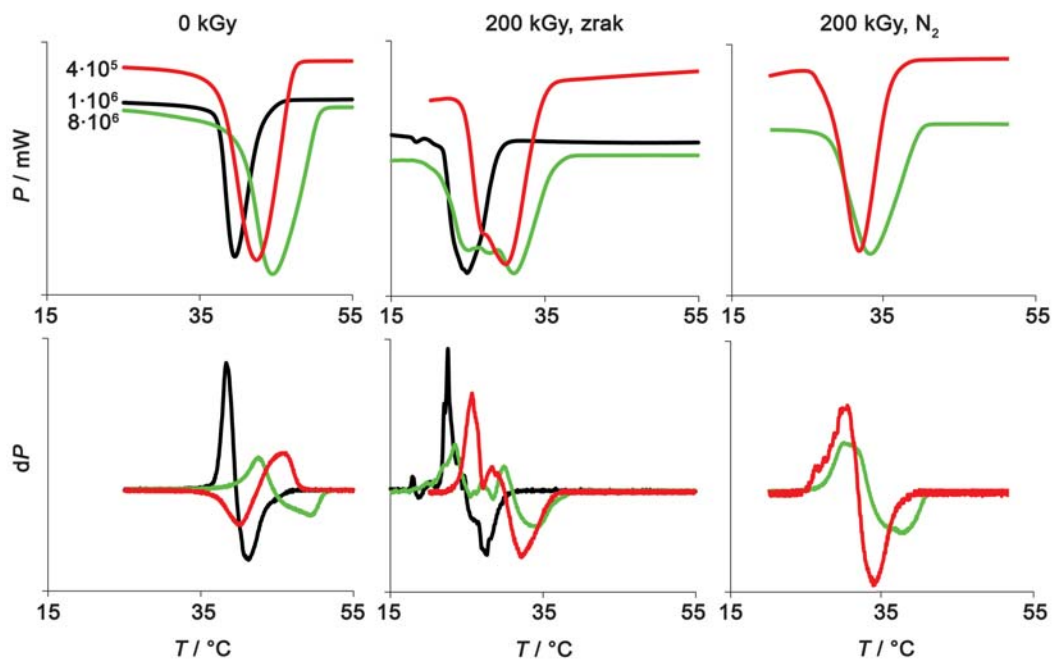
Primjena ionizirajućeg zračenja pruža nove mogućnosti modificiranja i priređivanja nanočestica, i time poboljšano homogeniziranja i unapređenje postupka pripreme polimernih nanokompozita, što je također jedno od vrlo aktivnih istraživačkih područja. U suradnji se ostvaruju i istraživanja mješavina i kompozita na osnovi drugih polimera (poliuretana) te površinski aktivnih tvari na osnovi biopolimera i oligomera. Na taj se način ostvaruju nove znanstvene spoznaje te optimiranje uporabnih svojstava ispitivanih materijala koja su bitna za građevinsku, automobilsku, farmaceutsku, kozmetičku, prehrambenu i elektroindustriju.

### Znanstvenoistraživačka oprema

Eksperimentalni dio projekta velikim se dijelom provodi u matičnom *Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju* Zavoda za kemiju materijala, dijelom u ostalim laboratorijima *Instituta „Ruđer Bošković“* te u institucijama u Hrvatskoj i u inozemstvu uglavnom u suradnji s drugim istraživačkim skupinama. Uzorci poli(etilen-oksida) i njegovih kompozita s nanosilikom pripremaju se i modificiraju zračenjem u panoramskom izvoru gama-zračenja  $^{60}\text{Co}$  u *LRKD-u*, dok se uzorci polipropilenskih kompozita i mješavina pripremaju izravnim prešanjem taljevine u Sloveniji (istraživačka skupina prof. dr. sc. Vojka Musila, *Univerza v Mariboru*), a ozračivanje uzoraka provest će se u navedenom panoramskom izvoru gama-zračenja. Uređaji za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (*Perkin Elmer Pyris Diamond DSC*, koji je nabavljen u sklopu ovog projekta, i *Perkin Elmer DSC 7*) omogućuju određivanje utjecaja dodatka i zračenja na fazne prijelaze i kinetičke parametre kristalizacije uzoraka te praćenje kinetike polimernih reakcija. Molekularne karakteristike komponenata i modificiranih polimernih materijala, a donekle i njihova struktura istražuju se infracrvenom spektroskopijom (FTIR) u srednjem (MIR) i bliskom (NIR) području (*Bruker Tensor 37 FT-IR*, koji je nabavljen u sklopu prethodnog projekta polimerne grupe *LRKD-a*). Fazna struktura, transformacije, orijentacija i veličina kristalita određuju se rendgenskom difrakcijom (*IRB* te u *CIM-u*, *IRB*, Rovinj – suradnja dr. sc. Davorin Medaković, *IFS, Zavod za opću i anorgansku kemiju*). Morfologija polimernih materijala određuje se optičkom/polarizacijskom mikroskopijom, elektronskom SEM mikroskopijom (*INA*, Zagreb, RH; u Mariboru, Slovenija – suradnja s istraživačkom skupinom prof. dr. sc. Vojka Musila; te u *LSNM-u*, *ZKM*, *IRB*), te TEM mikroskopijom u slučaju potrebe dokazivanja uklapanja, enkapsulacije u ternarnim kompozitima. Dinamičko-

\* PEOX je normirana kratica po ISO/EN/HH normi; PEO je kratica proširena u svjetskoj literaturi





SLIKA 4 - DSC termogrami (gore) i diferencijalni DSC termogrami (dolje) koji pokazuju pojavu polimorfizma u poli(etilen-oksidu) nastalu djelovanjem ionizirajućeg zračenja i ovisnost pojave polimorfizma o molekularnoj masi (crveno – 400 000, crno – 1 000 000, zeleno – 8 000 000) i atmosferi

mehanička svojstva (prijelazi, modul gubitka i modul pohrane) polimernih mješavina određuju se dinamičko-mehaničkom analizom (suradnja s prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, *FKIT*, Zagreb). Adhezijska svojstva polimernih kompozita i mješavina određuju se mjerenjem kontaktnoga kuta ispitnih kapljevina na danoj površini (suradnja s prof. dr. sc. Mirelom Leskovic, *FKIT*, Zagreb). Mjerenje parametara rasteznih svojstava i žilavosti na *Zwickovim* instrumentima provodi se u Sloveniji u suradnji s istraživačkom skupinom prof. dr. sc. Vojka Musila i dr. sc. Matjaža Denca, *Univerza v Mariboru*.

### Istraživači

Istraživačku skupinu na projektu čine seniorski istraživači dr. sc. Ivan Šmit (voditelj), dr. sc. Irina Pucić, dr. sc. Franjo Ranogajec (u mirovini), znanstvene novakinje: dipl. ing. Tanja Jurkin i dipl. ing. Anđela Pustak, te dr. sc. Nada Filipović-Vinceković iz *Laboratorija za radijacijsku kemiju, FK, IRB*. Vanjski suradnici su prof. dr. sc. Vojko Musil, *EPF, Univerza v Mariboru*, Slovenija, i prof. dr. sc. Goran Ungar, *University of Sheffield*, Sheffield, Velika Britanija, s kojima je ostvarena plodna suradnja (vidi bibliografiju). Istraživači s projekta surađuju s projektima *Međumolekulska djelovanja koloida hrane i kontrola svojstava na nanorazini* (voditeljica prof. dr. sc. Marija Bujan, *Agronomski fakultet*, Zagreb) i *Površinski aktivne tvari, procesi u otopinama i na međupovršinama* (voditeljica dr. sc. Nada Filipović-Vinceković, *LRK, FK, IRB*) na površinski aktivnim tvarima na osnovi biopolimera i oligomera.

Istraživanjem dvaju osnovnih sustava na osnovi polipropilena i poli(etilen-oksida) modificiranih punilima, kaučucima i zračenjem bavi se aktivni dio istraživačke skupine, koji čine samo dvije znanstvene novakinje (dipl. ing. T. Jurkin i dipl. ing. A. Pustak) i dva seniora (dr. sc. I. Pucić i dr. sc. I. Šmit). Rezultat je to općeg trenda reduciranja broja polimernih istraživača i projekata/skupina koje se bave istraživanjem polimernih materijala u Hrvatskoj unatoč sve većem znanstvenom i primjenskom interesu u svijetu. Strateški smjerovi istraživanja polimera na projektu usklađeni su sa svjetskim trendovima (polimerni nanokompoziti, polielektroliti, hidrogelovi...). Istraživanje takvih sustava vrlo je zahtjevno i za njegovu provedbu nužan je minimum održati ovu skupinu s dvije novakinje

koje tek stječu iskustvo na vrlo kompleksnim polimernim sustavima. Općenito, potrebno je zaustaviti taj trend reduciranja kadrova kako sutra Hrvatska ne bi ostala bez stručnjaka u znanosti o polimerima/makromolekulama.

### Nastava

Istraživači s projekta sudjeluju u poslijediplomskoj nastavi doktorskih studija s četiri kolegija:

1. Franjo Ranogajec: *Primijenjena radijacijska kemija, Sveučilišni znanstveni poslijediplomski studij, smjer Inženjerska kemija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije*
2. Ivan Šmit: *Struktura polimernih materijala, Sveučilišni znanstveni poslijediplomski studij, smjer Inženjerska kemija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije*
3. Ivan Šmit: *Karakterizacija polimera, Poslijediplomski doktorski studij strojarstva i brodogradnje, smjer Strojarske tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje te*
4. Nada Filipović-Vinceković: *Fizičko-kemijski procesi u okolišu, Sveučilišni znanstveni poslijediplomski studij, IRB i Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.*

### Ostale aktivnosti

Suradnici na projektu uključeni su i u veći broj međunarodnih projekata i suradnji:

- 1 Aktivni međunarodni projekti:
  1. Hrvatsko-slovenski projekt *Dizajn polimernih mješavina i kompozita*
  2. Hrvatsko-mađarska suradnja *Učinci zračenja visoke energije na polimerne sisteme*
  3. IAEA Regional project *Radiation synthesis and characterization of nanomaterials for health care, environment protection and clean energy applications*
  4. IAEA Regional project *Nuclear techniques for conservation and restoration of cultural heritage artifacts in Europe region*

U suradnji s polimernim proizvođačima/prerađivačima i gospodarstvom istraživači s projekta pružaju usluge ekspertiza, stručnih studija i mišljenja, elaborata itd. Pozvani su recenzenti za mnogobrojne međunarodne i domaće časopise: *Polymer, European Polymer Journal, Journal of Applied Polymer Science, Polymer Engineering and Science, Radiation Physics and Chemistry, Macromolecular Chemistry and Physics, Polymers for Advanced Technologies, Polymer & Polymer Composites; Tehnička enciklopedija, Polimeri, Kemija u industriji, Tekstil.*

## Popis radova

### Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

- Vinceković, M., Pustak, A., Liu, F., Ungar, G., Tušek-Božić, Lj., Bujan, M., Šmit, I., Filipović-Vinceković, N.: *Thermal and Structural Study of Mesomorphic Dodecylammonium Carrageenates*, J. Coll. Interface Sci., 341(2010), 117-123.
- Gotić, M., Jurkin, T., Musić, S.: *From iron(III) precursor to magnetite and vice versa*, Mater. Res. Bull., 44(2009), 2014-2021.
- Švab, I., Musil, V., Pustak, A., Šmit, I.: *Wollastonite-reinforced polypropylene composites modified with novel metallocene EPR copolymers. II. Mechanical properties and adhesion*, Polym. Compos., 30(2009)8, 1091-1097.
- Švab, I., Musil, V., Pustak, A., Šmit, I.: *Wollastonite-reinforced polypropylene composites modified with novel metallocene EPR copolymers. I. Phase structure and morphology*, Polym. Compos., 30(2009)7, 1007-1015.
- Pucić, I., Jurkin, T.: *Radiation and Postirradiation Crosslinking and Structure of Two Unsaturated Polyester Resins*, Polym. Eng. Sci., 48(2008)9, 1768-1777.
- Vinceković, M., Bujan, M., Šmit, I., Tušek-Božić, Lj., Tsiourvas, D., Dutour Sikirić, M.:
- Influence of Dodecylammonium Chloride on the Properties of Carrageenan Gel*, J. Disp. Sci. Techn., 29(2008)7, 966-974.
- Vrsaljko, D., Šmit, I., Kovačević, V.: *Effect of calcium carbonate particle size and surface pretreatment on polyurethane composite Part 2 – phase behaviour*, Mater. Res. Innov., 12(2008), 72-77.
- Gotić, M., Jurkin, T., Musić, S.: *Factors that may influence the micro-emulsion synthesis of nanosize magnetite particles*, Coll. Polym. Sci., 285(2007), 793-800.

- Govorčin Bajsić, E., Šmit, I., Leskovac, M.: *Blends of thermoplastic polyurethane and polypropylene. I. Mechanical and phase behaviour*, J. Appl. Polym. Sci., 104(2007), 3980-3985.
- Pucić, I., Jurkin, T.: *Crystallization of gamma-irradiated poly(ethylene oxide)*, Rad. Phys. Chem., 76(2007), 1318-1323.
- Ranogajec, F.: *Effect of solvent on radiation grafting and crosslinking of polyethylen*, Rad. Phys. Chem., 76(2007), 1381-1384.
- Švab, I., Musil, V., Jurkin, T., Šmit, I.: *Phase Structure and Morphology of Wollastonite-Reinforced Polypropylene Composites Modified with SEBS and SEBS-g-MA Elastomers*, Polym. Eng. Sci., 47(2007), 2145-2154.
- Švab, I., Musil, V., Šmit, I., Makarovič, M.: *Mechanical Properties of Wollastonite-Reinforced Polypropylene Composites Modified With SEBS and SEBS-g-MA Elastomers*, Polym. Eng. Sci., 47(2007), 1873-1880.

### Znanstveni radovi u drugim časopisima

- Pucić, I.: *Radiation crosslinking and liquid-liquid transitions in unsaturated polyesters*, Polimeri, prihvaćeno za tisak.
- Šmit, I., Denac, M., Švab, I., Radonjić, G., Musil, V., Ranogajec, F., Jurkin, T., Pustak, A.: *Structuring of polypropylene matrix in composites*, Polimeri, prihvaćeno za tisak.
- Jelčić, Ž., Ranogajec, F.: *High impact polystyrene modified by ionizing g-radiation*, Polimeri, prihvaćeno za tisak.
- Jelčić, Ž., Ranogajec, F.: *Relaxation properties and glass transition by ionizing radiation cross-linking of unsaturated polyester (UP) resins*, Polimeri, prihvaćeno za tisak.
- Ranogajec, F.: *Effect of polarity of reaction medium and electric field on zwitter-ion polymerization of methacrylonitrile*, Polimeri, 30(2009)3, 126-130.
- Ranogajec, F.: *Kinetic and structural factors in graft polymerization of styrene on polyolefins*, Polimeri, 29(2008)4, 217-227.
- Ranogajec, F.: *Calorimetric investigation of high conversion homopolymerization, graft polymerization and copolymerization reactions*, Polimeri, 29(2008)4, 228-235.
- Ranogajec, F., Mlinac-Mišak, M., Hell, Z.: *Improvement of the polymer properties by radiation grafting and crosslinking*, Polimeri, 29(2008)4, 236-243.

## Poliamid organskoga podrijetla

Tvrtka *Rhodia* predstavila je novi poliamid PA610 na osnovi ricinusovog ulja. Prema navodima proizvođača, za njegovu proizvodnju potrebno je 20 % manje fosilnih goriva nego za proizvodnju konvencionalnog poliamida, uz 50 % manje emisija stakleničkih plinova, a jednaka preradbena svojstva.

PA610, poliamid na osnovi heksametilendiaminsebacinske kiseline, proširuje područje primjene ondje gdje se zahtijevaju izvrsna mehanička i toplinska svojstva, iznimna kemijska postojanost, vrlo niska plinopropusnost te niska apsorpcija vode.

Materijal se rabi za proizvodnju savitljivih cijevi kod hidrauličnih sustava, kod spojnih dijelova te dozatora za sustav dovoda goriva u motorima.

Materijal se prerađuje injekcijskim prešanjem i ekstrudiranjem.

Ana PILIPOVIĆ

## Kanadske novčanice bit će plastične

Godine 2011. *Bank of Canada* u optjecaj će pustiti plastične novčanice, čime se kanadski monetarni sustav modernizira i pridonosi smanjenju krivotvorenja. Riječ je o polimernome materijalu na koji će se tiskati

uobičajene novčanice i kojim se zamjenjuje do sada korištena pamučna podloga za tisak. Osim trajnosti takve su novčanice i jeftinije i mnogo čistije, a zbog duljeg vijeka trajanja i zelenije jer se njihovim uvođenjem smanjuje utjecaj na okoliš.

Prve plastične novčanice uvedene su u Australiji, a u optjecaju su i u Novome Zelandu, Meksiku te u Vijetnamu.

I kanadski kovani novac bit će 2011. promijenjen i *proizveden* od legure novoga sastava – patentiranoga višeslojnog čelika, od kojega se očekuje dulji životni vijek i time sniženje troškova.

Gordana BARIĆ