

ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΔΟΜΗΣ ΠΟΛΥΟΛΕΦΙΝΩΝ ΣΤΗΝ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΑΝΑΠΝΕΥΣΙΜΩΝ ΜΗ-ΥΦΑΣΜΕΝΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Ε. Μοσχοπούλου^{1,2}, Ι. Μπούνος¹, Θ. Ιωαννίδης¹, Γ. Βογιατζής¹

¹ ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ, Πάτρα

² Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η έρευνα και η ανάπτυξη νέων νοσοκομειακών μη-υφασμένων προϊόντων μιας χρήσης αποτελεί το βασικό στόχο του έργου, στο πλαίσιο του οποίου υλοποιείται η παρούσα εργασία. Στο συγκεκριμένο έργο, οι προσπάθειες εστιάζονται στην ανάπτυξη πολυλειτουργικών πολυολεφινικών προϊόντων με ιδιότητες αναπνευσιμότητας συνδυαζόμενες με ταυτόχρονη θωράκιση από λοιμογόνους οργανισμούς και αντιμικροβιακή δραστηριότητα, καθώς και επαρκείς ιδιότητες απώθησης υγρασίας, αλκοόλης και αίματος.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διαφοροποίηση της πορώδους δομής φιλμ πολυολεφινών με την ενσωμάτωση CaCO_3 , το οποίο έχει παραχθεί μέσω της θερμικής διάσπασης οργανικών αλάτων του ασβεστίου, όπως το γλουκονικό ασβέστιο. Αρχικά μελετήθηκε η δομή των παραγόμενων υλικών από τη διάσπαση των οργανικών αλάτων σε θερμοκρασίες 200-800°C υπό αδρανή ή οξειδωτική ατμόσφαιρα με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), φασματοσκοπία Raman, ποροσιμετρία υδραργύρου και ποροσιμετρία αζώτου (BET). Ακολούθως, εξετάστηκε η ενσωμάτωση του CaCO_3 , προερχόμενου από οργανικά άλατα ασβεστίου, στο πολυπροπυλένιο (PP) με σκοπό την τροποποίηση της πορώδους δομής της τελικής πολυμερικής μεμβράνης. Οι ιδιότητες αναπνευσιμότητας των μεμβρανών αξιολογήθηκαν με μετρήσεις διαπέρασης υδρατμών σε εργαστηριακή διάταξη ελεγχόμενης υγρασίας σύμφωνα με τη μέθοδο «υγρού δοχείου» (*wet cup method*).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανάπτυξη πολυολεφινών με ιδιότητες αναπνευσιμότητας εμφανίζει ενδιαφέρον για εφαρμογές που αναφέρονται σε επαφή του προϊόντος με το ανθρώπινο σώμα. Ως *αναπνευσιμότητα* ορίζεται η ικανότητα διαπέρασης υδρατμών μέσω ενός πολυμερικού στρώματος με ταυτόχρονη παρεμπόδιση της διείσδυσης του νερού.^[1]

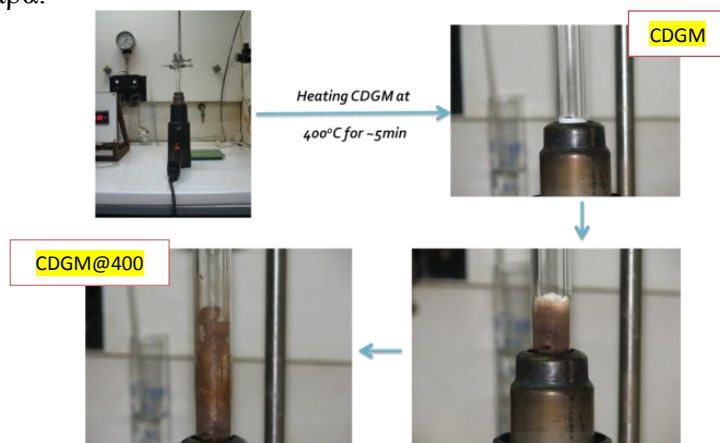
Η ενσωμάτωση ανόργανων υλικών πλήρωσης (fillers) σε πολυμερή, και ειδικότερα σε πολυολεφίνες, βελτιώνει διάφορα λειτουργικά χαρακτηριστικά, όπως η αύξηση της ακαμψίας ή η βελτίωση της σταθερότητας των διαστάσεων του πολυμερούς.^[2] Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η ενσωμάτωση CaCO_3 στο πολυπροπυλένιο (PP) στην οποία οφείλεται η μείωση του ερπυσμού σε υψηλές θερμοκρασίες και παράλληλα η αυξημένη αντοχή στην κρούση.^[3] Πέρα από τη βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς που προσδίδει η ενσωμάτωση του filler, οι προσπάθειες εστιάζονται και στη διαφοροποίηση της πορώδους δομής με σκοπό την επίτευξη αναπνευσιμότητας.^[4]

Η χημική σύσταση και άλλες ιδιότητες του filler, όπως είναι το σχήμα, το μέγεθος και η ειδική επιφάνειά του, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο τόσο στην ενσωμάτωσή του στο πολυμερές, όσο και στην ανάπτυξη του πορώδους.^[5] Σημαντικό αντικείμενο της παρούσας εργασίας αφορά στη σύνθεση και το χαρακτηρισμό κατάλληλων fillers, τα οποία προκύπτουν από τη θερμική διάσπαση οργανικών αλάτων του ασβεστίου και, ειδικότερα, του

μονοένυδρου γλουκονικού ασβεστίου. Η διάσπαση αυτή οδηγεί στη σύνθεση ανθρακικού ασβεστίου σε μορφή ανοικτού αφρού, ο σχηματισμός του οποίου οφείλεται στη δημιουργία μεγάλης ποσότητας αερίων από την οξείδωση του οργανικού τμήματος κατά τη θέρμανση του υλικού υπό οξειδωτική ή αδρανή ατμόσφαιρα.^[6]

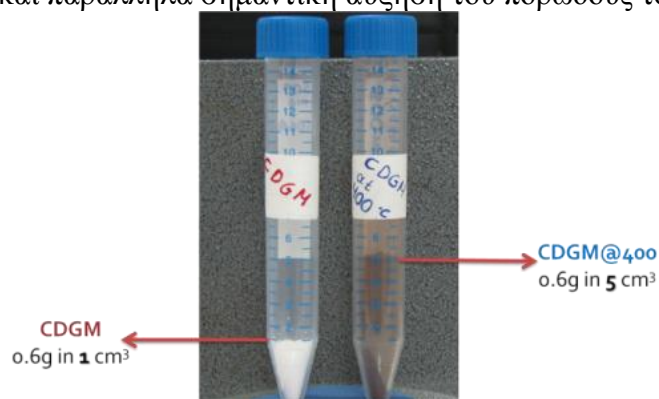
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αρχικά πραγματοποιήθηκε θερμική κατεργασία του γλουκονικού ασβεστίου (Calcium D-glucuronate monohydrate, CDGM) στους 400°C με τη χρήση πιστολιού θερμού αέρα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1, το υλικό εμφάνισε σημαντική διόγκωση εξαιτίας της δημιουργίας μεγάλης ποσότητας αερίων από την διάσπαση/οξείδωση του οργανικού τμήματος του CDGM. Το υλικό που παραλήφθηκε ονομάστηκε CDGM@400 και αποτέλεσε την πρόδρομη ένωση που στη συνέχεια υποβλήθηκε σε περαιτέρω θερμική επεξεργασία σε οξειδωτική ή αδρανή ατμόσφαιρα.



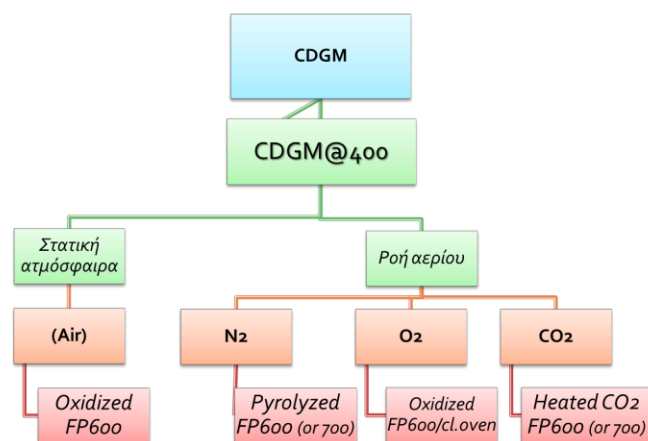
Σχήμα 1. Απεικόνιση της θερμικής επεξεργασίας του CDGM για την παρασκευή του ενδιάμεσου υλικού CDGM@400.

Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη θέρμανση του CDGM με το heat gun παρατηρήθηκε απώλεια μάζας 42% και παράλληλα σημαντική αύξηση του πορώδους του υλικού (Σχήμα 2).



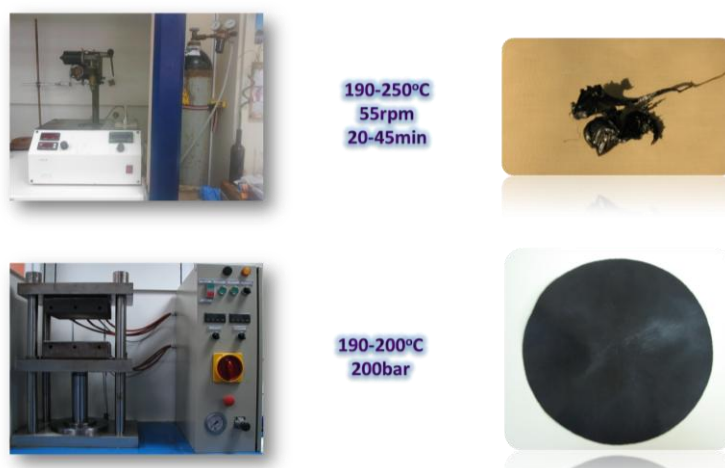
Σχήμα 2. Συγκριτική φωτογραφία των όγκων ίσης μάζας των υλικών CDGM και CDGM@400.

Για την πλήρη μετατροπή του οργανικού μέρους του CDGM σε ανθρακικό ασβέστιο (σύμφωνα με την αντίδραση $\text{Ca(RCOO)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ (οξειδωτική διεργασία) και την αντίδραση $\text{Ca(RCOO)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3\text{-C}$ για την πυρόλυση) απαιτήθηκε η περαιτέρω θέρμανση του CDGM@400 σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά όλες οι θερμικές κατεργασίες που πραγματοποιήθηκαν με αρχικό υλικό το CDGM@400 καθώς και οι ονομασίες των προϊόντων που προέκυψαν από κάθε κατεργασία.



Σχήμα 3. Συνοπτικό διάγραμμα όλων των θερμικών κατεργασιών στις οποίες υπεβλήθη το CDGM@400 για την παρασκευή των τελικών προϊόντων (Final Products, FP).

Ο χαρακτηρισμός της δομής των υλικών έγινε με φασματοσκοπία Raman (*UV-Vis Raman*), περίθλαση ακτίνων X (*XRD*) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (*SEM*). Μια πρώτη ένδειξη για το πορώδες έδωσε η μέτρηση της φαινόμενης πυκνότητας, ενώ τα τελικά συμπεράσματα εξήχθησαν από τις συνδυαστικές τεχνικές της ποροσιμετρίας υδραργύρου και της ποροσιμετρίας αζώτου (*B.E.T.*). Στο Σχήμα 4 απεικονίζεται συνοπτικά η διαδικασία παρασκευής των πολυμερικών μεμβρανών και οι αντίστοιχες πειραματικές συνθήκες.

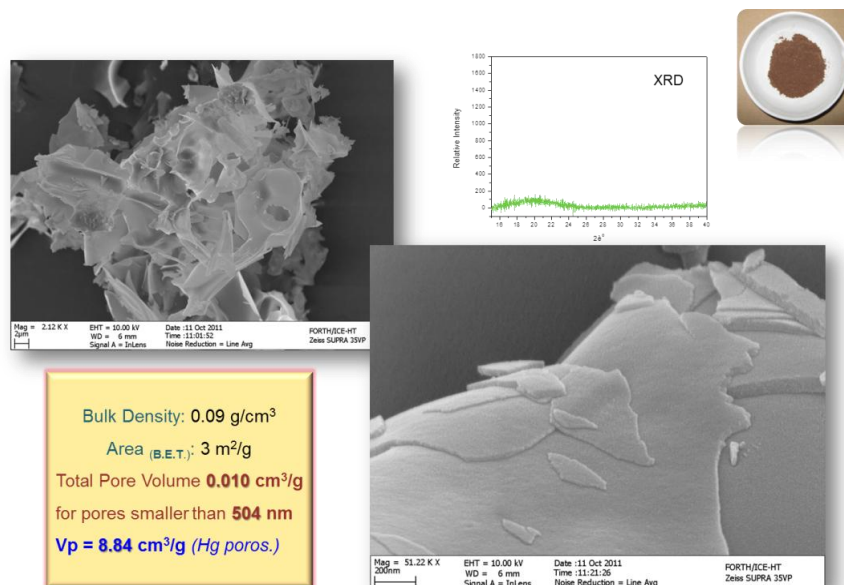


Σχήμα 4. Διαδικασία παρασκευής πολυμερικών μεμβρανών: αρχικά πραγματοποιείται ανάμιξη των συστατικών σε θερμαινόμενο ταχυαναμητήρα και στη συνέχεια ακολουθεί μορφοποίηση των φιλμ σε υδραυλική θερμαινόμενη πρέσα.

Οι μετρήσεις της διαπερατότητας υδρατμών από τις πολυπροπυλενικές μεμβράνες έγιναν σε εργαστηριακή διάταξη ελεγχόμενης υγρασίας σύμφωνα με τη μέθοδο «υγρού δοχείου» (*wet cup method*) για σχετική υγρασία 50% και θερμοκρασία 37°C. Τα μεγέθη που προσδιορίστηκαν ήταν ο ειδικός ρυθμός διέλευσης υδρατμών (*Specific Water Vapor Transmission Rate, Specific WVTR*) με μονάδες $\text{gr} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ και ο συντελεστής διαπερατότητας (*Permeability coefficient*) σε μονάδες Barrer.

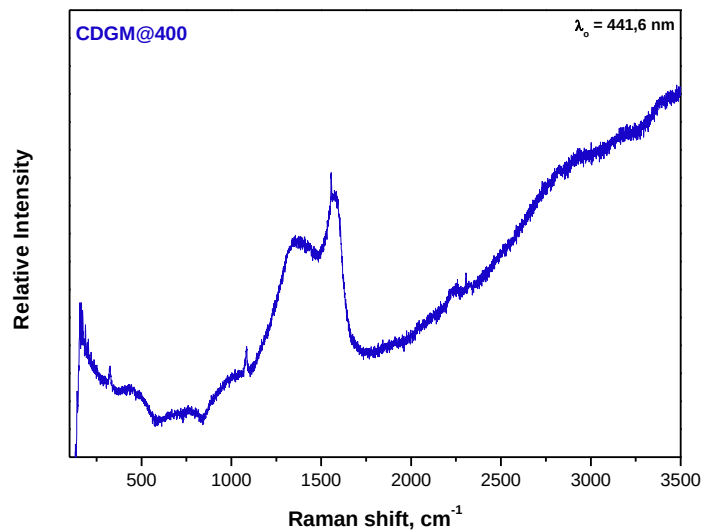
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις για τον προσδιορισμό του πορώδους που αναπτύχθηκε στην πρόδρομη ένωση CDGM@400. Επιπλέον, η μορφολογία της δομής του προϊόντος απεικονίζεται στις φωτογραφίες SEM και στο περιθλασιογράφημα ακτίνων X.



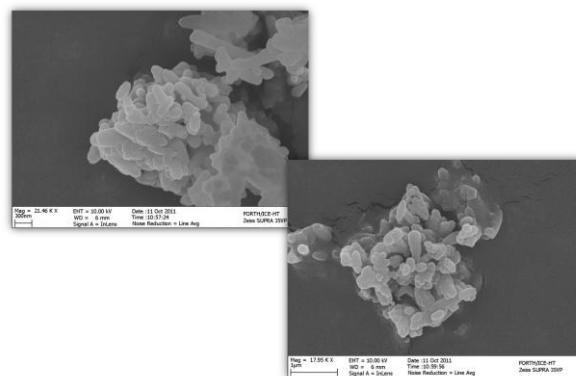
Σχήμα 5. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού με SEM, XRD, BET και ποροσιμετρία Hg της πρόδρομης ένωσης CDGM@400.

Στις φωτογραφίες SEM παρατηρήθηκαν μικρά και μεγάλα ανθρακούχα φύλλα χωρίς ανάπτυξη κρυσταλλικής δομής, κάτι που επιβεβαιώθηκε και με το XRD. Η ειδική επιφάνεια του υλικού ήταν 3 m²/g και η φαινόμενη πυκνότητα 0.09 g/cm³. Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται το φάσμα Raman του υλικού, όπου διακρίνεται η διπλή κορυφή των δονήσεων των ατόμων C-C στους 1360-1575 cm⁻¹.

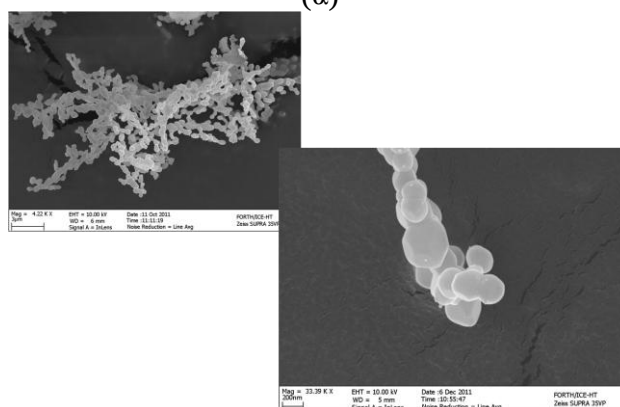


Σχήμα 6. Φάσμα Raman του CDGM@400.

Το προϊόν οξείδωσης Oxidized FP600 παρασκευάστηκε σε φούρνο στατικής ατμόσφαιρας με θέρμανση του CDGM@400 στους 600°C για 2 ώρες. Σύμφωνα με το XRD το υλικό αυτό ταυτοποιήθηκε ως ασβεστίτης και το μέγεθος των κρυσταλλιτών CaCO₃ υπολογίστηκε με την εξίσωση του Scherrer στα 60 nm. Η ειδική επιφάνεια ήταν 6 m²/g και ίδιας τάξης μεγέθους με αυτή του εμπορικού CaCO₃ (2 m²/g). Στο Σχήμα 7 παρατίθενται οι φωτογραφίες SEM του εμπορικού ανθρακικού ασβεστίου και του οξειδωμένου προϊόντος. Παρατηρούνται πανομοιότυπες δομές κρυσταλλιτών ανθρακικού ασβεστίου με μέσο μέγεθος περίπου 60 nm.



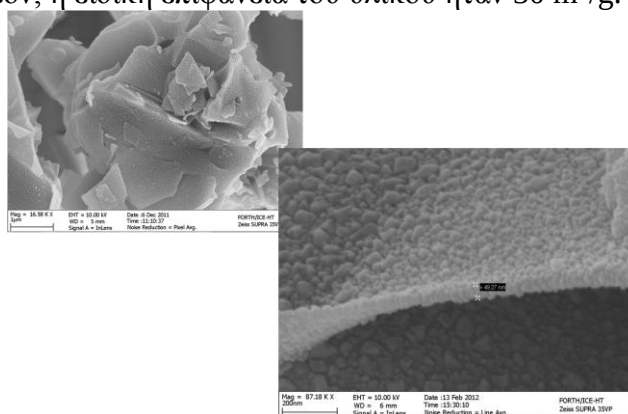
(α)



(β)

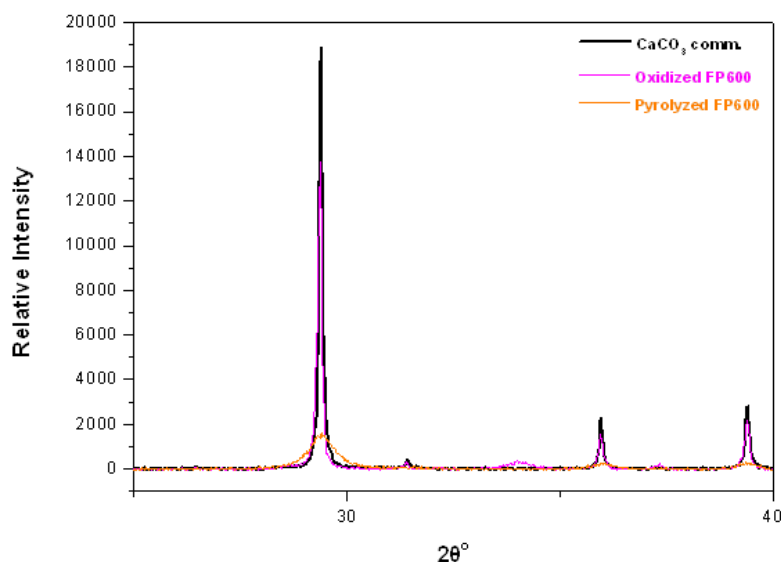
Σχήμα 7. Φωτογραφίες SEM (α) του εμπορικού CaCO_3 και (β) του Oxidized FP600.

Η επόμενη θερμική κατεργασία που δοκιμάστηκε ήταν η θέρμανση για 1 ώρα του CDGM@400 υπό ροή αζώτου στους 600°C (Pyrolyzed FP600). Το ληφθέν προϊόν εμφάνισε μια εντελώς διαφορετική δομή σε σύγκριση με το οξειδωμένο προϊόν. Πιο συγκεκριμένα, στις φωτογραφίες SEM του Σχήματος 8, εμφανίστηκαν φυλλώδεις δομές πάνω στις οποίες βρίσκονται τοποθετημένοι και σχετικά καλά διεσπαρμένοι οι νανο-κρύσταλλοι CaCO_3 . Το πάχος των ανθρακούχων φύλλων ήταν περίπου 50 nm ενώ το μέγεθος των κρυσταλλιτών CaCO_3 12 nm. Επιπλέον, η ειδική επιφάνεια του υλικού ήταν $30 \text{ m}^2/\text{g}$.



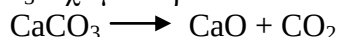
Σχήμα 8. Φωτογραφίες SEM του Pyrolyzed FP600.

Στο Σχήμα 9 παρατίθενται τα περιθλασιογραφήματα XRD των προϊόντων των δύο θερμικών κατεργασιών, δηλ. της οξείδωσης και της πυρόλυσης, καθώς και του εμπορικού ανθρακικού ασβεστίου προς σύγκριση. Εμφανής είναι η ευρεία και χαμηλή σε ένταση κορυφή του ασβεστίτη στις 29° για το Pyrolyzed FP600, σύμφωνα με την οποία υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών ασβεστίτη στα $\sim 12 \text{ nm}$.

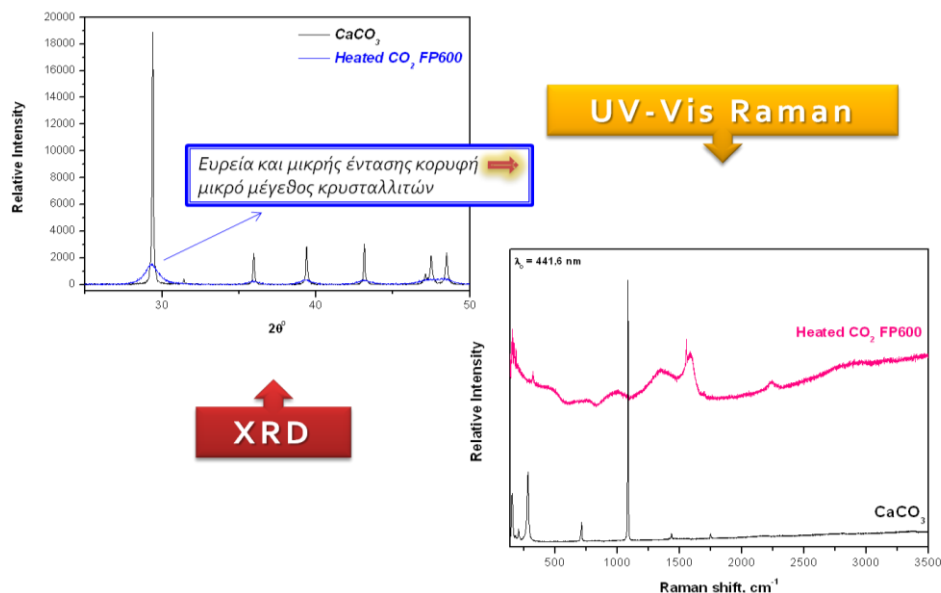


Σχήμα 9. Περιθλασιογραφήματα ακτίνων X του εμπορικού CaCO_3 , του οξειδωμένου προϊόντος Oxidized FP600 και του πυρολυμένου Pyrolyzed FP600.

Η πυρόλυση του CDGM@400 υπό ροή N_2 σε θερμοκρασία υψηλότερη από τους 600°C έδωσε προϊόν όπου πλέον το CaCO_3 είχε μετατραπεί σε CaO , σύμφωνα με την αντίδραση:

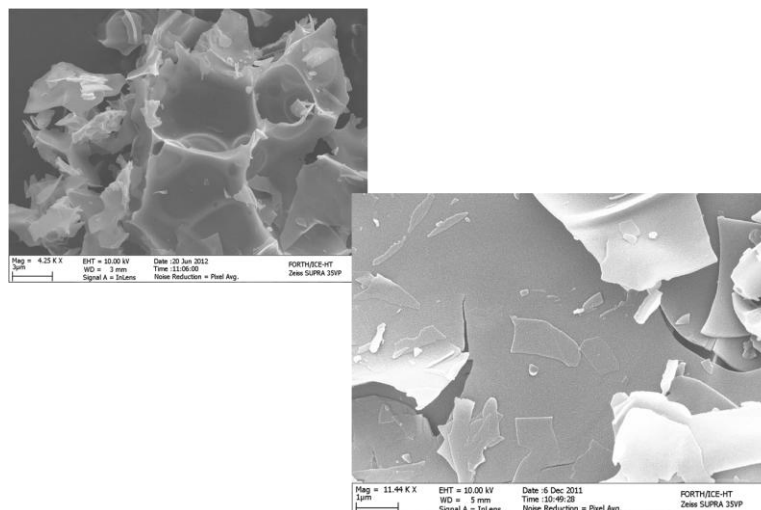


Για το λόγο αυτό οι προσπάθειες ανάπτυξης πορώδους ανθρακικού ασβεστίου στράφηκαν στη θερμική κατεργασία υπό ατμόσφαιρα CO_2 . Στο περιθλασιογράφημα XRD του Heated CO_2 FP600 (Σχήμα 10) η κύρια κορυφή στις 29° που αποδίδεται στη δημιουργία κρυσταλλιτών ασβεστίτη εμφανίστηκε αρκετά ευρεία και πολύ χαμηλή σε ένταση συγκρινόμενη με του εμπορικού προϊόντος. Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών προσδιορίστηκε στα ~ 8 nm. Στο φάσμα Raman η κορυφή του ασβεστίτη στους 1085cm^{-1} δεν είναι ευδιάκριτη, καθώς υπερισχύει η διπλή κορυφή δόνησης των ατόμων άνθρακα.



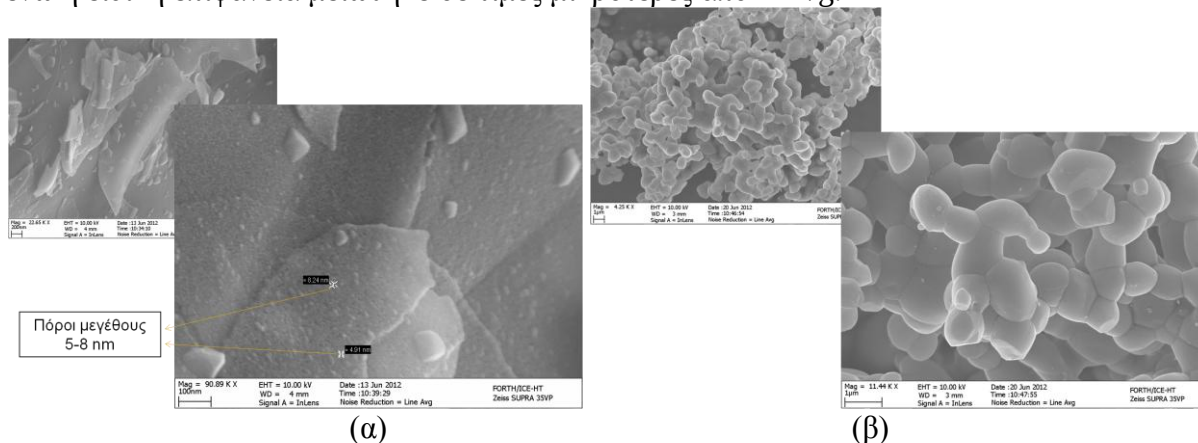
Σχήμα 10. Περιθλασιογραφήματα XRD και φάσματα Raman του εμπορικού CaCO_3 και του πυρολυμένου προϊόντος Heated CO_2 FP600.

Στις φωτογραφίες SEM (Σχήμα 11) του υλικού, οι νανοκρυσταλλίτες ανθρακικού ασβεστίου δεν διακρίνονται και εμφανίζονται μόνο οι «ανθρακούχες» φυλλώδεις δομές. Η φαινόμενη πυκνότητα του υλικού ήταν 0.1 g/cm^3 και η ειδική επιφάνεια $124\text{ m}^2/\text{g}$.



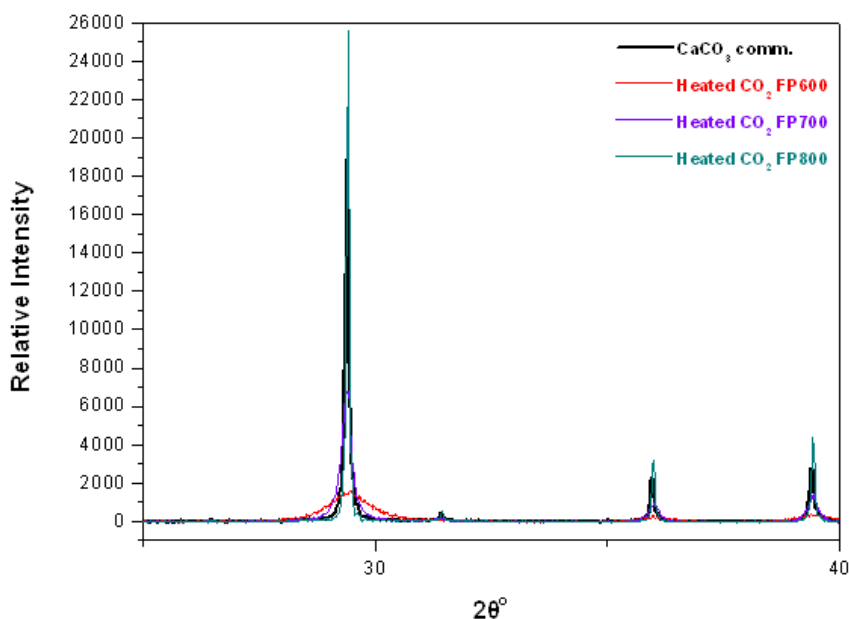
Σχήμα 11. Φωτογραφίες SEM του υλικού Heated CO₂ FP600.

Μετά από θερμική κατεργασία του CDGM@400 στους 700°C υπό ροή CO₂ παρασκευάστηκε το προϊόν Heated CO₂ FP700. Η ειδική επιφάνεια προσδιορίστηκε στα 130 m²/g με όγκο πόρων 0.192 cm³/g. Με τη χρήση του SEM ήταν διακριτή η ύπαρξη πόρων 5-8 nm πάνω στα φύλλα άνθρακα (Σχήμα 12(α)). Αντίθετα, όταν το CDGM@400 θερμάνθηκε σε υψηλότερη θερμοκρασία και συγκεκριμένα στους 800°C υπό ροή CO₂ για 1 ώρα παρατηρήθηκε εντελώς διαφορετική μορφολογία σε σχέση με αυτή των προηγούμενων υλικών (Heated CO₂ FP600 και Heated CO₂ FP700). Το γκρι χρώμα του υλικού υποδηλώνει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του άνθρακα έχει απομακρυνθεί. Όπως φαίνεται και στις φωτογραφίες SEM (Σχήμα 12(β)), οι φυλλώδεις δομές έχουν αντικατασταθεί με συσσωματωμένους κρυστάλλους ανθρακικού ασβεστίου μέσου μεγέθους 100 nm. Επίσης η τιμή της φαινόμενης πυκνότητας αυξήθηκε, ενώ η ειδική επιφάνεια μειώθηκε σε τιμές μικρότερες από 2 m²/g.



Σχήμα 12. Φωτογραφίες SEM (α) του Heated CO₂ FP700, όπου διακρίνεται νανοπορώδης δομή στα ανθρακούχα φύλλα και (β) του Heated CO₂ FP800.

Το προϊόν Heated CO₂ FP600 ήταν αυτό που εμφάνισε τους μικρότερους κρυσταλλίτες ασβεστίτη σύμφωνα με τις μετρήσεις XRD. Στο Σχήμα 13 παρατίθενται προς σύγκριση όλα τα περιθλασιογραφήματα των προϊόντων πυρόλυσης υπό ατμόσφαιρα CO₂ στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας παρατηρείται σταδιακή αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών (πιο οξείες κορυφές περίθλασης), αρχικά στα ~30 nm (Heated CO₂ FP700) και στη συνέχεια στα 100 nm (Heated CO₂ FP800).



Σχήμα 13. Περιθλασιογραφήματα ακτίνων X του εμπορικού CaCO_3 και των πυρολυμένων υπό ατμόσφαιρα CO_2 προϊόντων στους 600, 700 και 800°C.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές της φαινόμενης πυκνότητας, της ειδικής επιφάνειας καθώς και του συνολικού όγκου πόρων από ποροσιμετρία αζώτου και υδραργύρου. Επίσης δίνονται οι τιμές του μεγέθους των κρυσταλλιτών ασβεστίτη όπως υπολογίστηκαν από το XRD με την εξίσωση Scherrer. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι τιμές του εμπορικού CaCO_3 .

Πίνακας 1. Αποτελέσματα μετρήσεων ποροσιμετρίας υδραργύρου και αζώτου, φαινόμενη πυκνότητα και μέγεθος κρυσταλλιτών CaCO_3 των προϊόντων θερμικής κατεργασίας του γλουκονικού ασβεστίου.

	Bulk density (g/cm ³)	A_{BET} (m ² /g)	V_{BET} (cm ³ /g)	V_{pHg} (cm ³ /g)	CaCO_3 Crystallite size _{XRD} (nm)
CaCO_3 εμπορικό	1.04	2	0.011	1.69	60
CDGM@400	0.09	3	0.010	8.84	-
Oxidized FP600	0.14	6	0.025	3.37	60
Pyrolyzed FP600	0.11	30	0.050	6.94	12
Heated CO_2 FP600	0.10	124	0.102	nm	8
Heated CO_2 FP700	0.09	130	0.192	nm	20
Heated CO_2 FP800	0.51	<2	0.005	nm	100

Ο όγκος πόρων που προκύπτει από την ποροσιμετρία Hg είναι σημαντικά μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο της ποροσιμετρίας αζώτου, κάτι που δηλώνει ότι το εξαιρετικά υψηλό πορώδες των υλικών οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ύπαρξη μακροπόρων με μέγεθος μεγαλύτερο από ~300-500 nm. Το προϊόν με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια είναι το Heated CO_2 FP700, το οποίο παρασκευάστηκε με θέρμανση του CDGM@400 στους 700°C για 1 ώρα υπό ροή CO_2 .

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις διαπερατότητας υδρατμών για κάποιες από τις πολυμερικές μεμβράνες που παρασκευάστηκαν στο πλαίσιο της ανάπτυξης πορώδους δομής στο πολυπροπυλένιο. Οι τιμές του ειδικού ρυθμού διέλευσης υδρατμών έχουν προκύψει μετά από κανονικοποίηση ως προς το πάχος της μεμβράνης.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα μετρήσεων διαπερατότητας υδρατμών για μεμβράνες πολυπροπυλενίου με ενσωματωμένα υλικά από διάσπαση γλουκονικού ασβεστίου.

	Πάχος φίλμ (μm)	Specific WVTR (gr*μm*day ⁻¹ *m ⁻²)	Permeability coefficient (Barrer*)
Pure PP	62	964	767
PP/CaCO ₃ 70/30 %wt.	43	6290	4975
PP/CaCO ₃ 60/40 %wt.	38	6416	5185
PP/CaCO ₃ 50/50 %wt.	36	1717	1392
PP/CDGM@400 70/30 %wt.	93	2233	1822
PP/Oxidized FP600 80/20 %wt.	110	786	614
PP/Oxidized FP600 70/30 %wt.	106	965	747
PP/Oxidized FP600 60/40 %wt.	70	6750	5426

$$*1\text{Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$$

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, αναπτύχθηκε μέθοδος παραγωγής πορώδους CaCO₃, με ή χωρίς προσμίξεις άνθρακα, μέσω θερμικής διάσπασης του γλουκονικού ασβεστίου. Τα υλικά που παράγονται από διάσπαση του άλατος παρουσία CO₂ εμφανίζουν ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά αναφορικά με την πορώδη δομή και μορφολογία τους, η οποία αντιστοιχεί σε νανοσωματίδια ασβεστίτη μεγέθους 10-20 nm διασπαρμένα σε «ανθρακούχα» φύλλα.

Η ενσωμάτωση τέτοιων υλικών σε πολυπροπυλενικές μεμβράνες δεν οδήγησε σε βελτίωση της αναπνευσιμότητας συγκριτικά με την προσθήκη «συμβατικού» ανθρακικού ασβεστίου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία χρηματοδοτήθηκε στο πλαίσιο του έργου Συνεργασία 2009 (κωδικός έργου 09 ΣΥΝ-1156) με συγχρηματοδότηση του Ευρωπαϊκού ταμείου Περιφερειακής Ανάπτυξης και Εθνικών Πόρων. Επιπλέον, ευχαριστούμε τους κ. Χ. Τσακίρογλου και κ. Χ. Αγγελόπουλο για τις μετρήσεις ποροσιμετρίας υδραργύρου, καθώς και τον κ. Β. Δρακόπουλο για τις φωτογραφίες SEM.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Wu P.C., Jones G., Shelley C., Woelfli B., J. Eng. Fiber Fabr. **2**:49 (2007).
- [2] Zuiderduin W.C.J., Westzaan C., Huétink J., Gaymans R.J., Polymer **4**:261 (2003).
- [3] Kucera J., Nezbedova E., Polym. Adv. Technol. **18**:112 (2007).
- [4] Qaiss A., Saidi H., Fassi-Fehri O., Bousmina M., J. Appl. Polym. Sci. **123**:3425 (2012).
- [5] Fekete E., Pukanszky B.P., Toth A., Bertoti I., J. Colloid Interf. Sci. **135**:200 (1990).
- [6] Labuschagné F.J.W.J., Focke W.W., J. Mater. Sci. **38**:1249 (2003).