

UDŽBENICI SVEUČILIŠTA U SPLITU
MANUALIA UNIVERSITATIS STUDIORUM SPALATENSIS



Branka Andričić

PRIRODNI POLIMERNI MATERIJALI
(Priručnik)

Split, 2009.

Recenzentice

Prof. dr. sc. Tonka Kovačić, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu

Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak Murgić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Odobreno Odlukom Senata Sveučilišta u Splitu br. 01-1-28/14-8.2008 od 27. listopada 2008.godine.

ISBN 978-9953-98372-5-7

Izdavač: Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, siječanj 2009.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. STRUKTURA PRIRODNIH POLIMERA.....	3
3. POLISAHARIDI.....	7
3.1. Škrob.....	8
3.2. Celuloza.....	12
3.2.1. Mikrokristalinična celuloza (MCC).....	13
3.2.2. Prirodna celulozna vlakna.....	14
3.2.3. Regenerirana celuloza.....	16
3.2.4. Celulozni derivati.....	18
3.3. Alginska kiselina.....	21
3.4. Ostali polisaharidi.....	23
4. LIGNIN.....	24
5. PROTEINI.....	27
5.1. Proteinska vlakna.....	33
5.1.1. Svila.....	33
5.1.2. Vuna.....	35
5.1.3. Kolagen.....	36
5.1.4. Svojstva prirodnih vlakana.....	38
5.2. Kazein.....	41
5.2.1. Struktura micela kazeina.....	41
6. KAUČUK.....	43
6.1. Prirodni kaučuk.....	43
6.1.1. Derivati prirodnog kaučuka.....	45
6.2. Procesi prerade kaučuka.....	45
6.2.1. Mastikacija.....	45
6.2.2. Vulkanizacija.....	46
6.2.3. Oblikovanje kaučuka i proizvodnja gume.....	49
6.3. Oporaba gume i regeneracija kaučuka.....	50
7. PRIRODNE SMOLE.....	52
8. LITERATURA.....	59

1. UVOD

Mnogo ranije nego što su postojali sintetski polimeri, ustvari od početka života na Zemlji, u prirodi postoje različite makromolekule koje su sastavni dio živih organizama. Ne razmišljamo o njima na isti način kao o sintetskim polimerima «jer nisu rezultat ljudske genijalnosti». Naravno, to ne znači da su manje važni. Celuloza, škrob i lignin osnovni su konstitucijski elementi biljaka, RNA i DNA su komponente gena, enzimi omogućavaju kemijske procese u živim organizmima, kolagen je sastojak kože itd. Za drvo se može kazati da je prirodni kompozit.

Dakle, prirodnim polimerima smatraju se makromolekulski spojevi, molekulske mase od nekoliko tisuća do nekoliko stotina tisuća, koji se u prirodi nalaze kao dijelovi biljnih ili životinjskih tkiva. Nazivaju se još i **biopolimerima**. Za takve materijale kaže se da potječu iz obnovljivih izvora (eng. *renewable resources*).

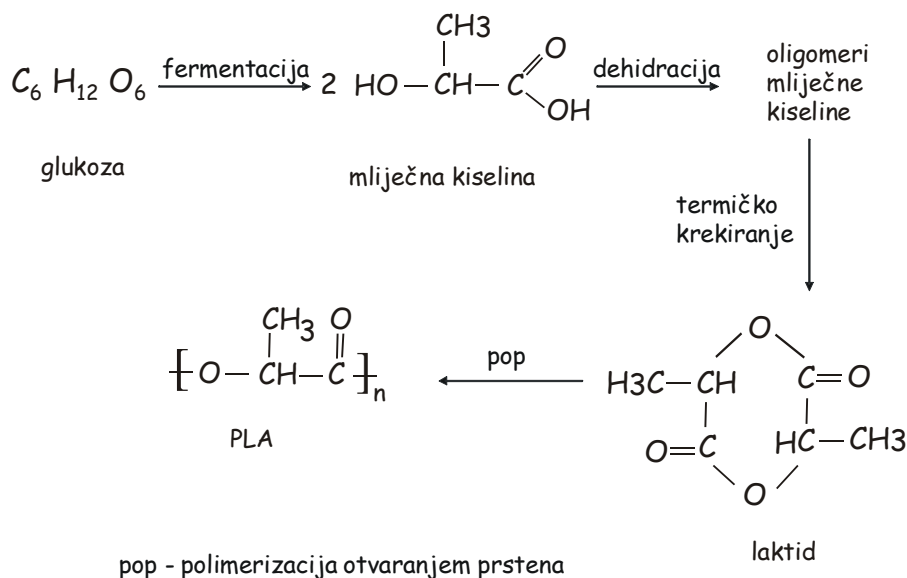
To su međusobno vrlo različiti i složeni spojevi. S obzirom na ponavljajuće jedinice u makromolekuli mogu se svrstati u nekoliko skupina:

1. **Polisaharidi**
2. **Lignin** ili polimerni materijali na bazi koniferil alkohola
3. **Proteini** (bjelančevine) ili prirodni poliamidi
4. **Prirodni kaučuk**
5. **Prirodne smole**

Naravno, prirodne makromolekule su i polinukleotidi tj. deoksiribonukleinska kiselina (DNA) i ribonukleinska kiselina (RNA), međutim ne smatraju se polimernim materijalima u pravom smislu jer osim funkcije u živim organizmima nemaju nikakvu primjenu.

S obzirom na podrijetlo i način dobivanja polimerima iz obnovljivih izvora u širem smislu smatraju se još dvije skupine polimera:

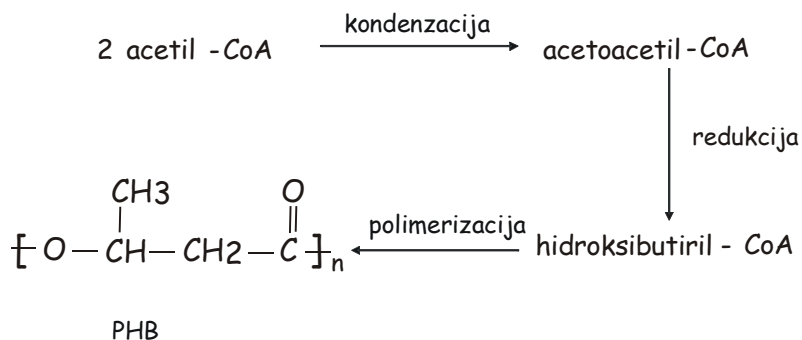
1. Polimeri proizvedeni klasičnom kemijskom sintezom iz monomera podrijetlom iz obnovljivih izvora. Primjer je polilaktid ili poli(laktidna kiselina), (PLA), biopoliester sintetiziran iz mliječne (laktidne) kiseline. Monomer, mliječna kiselina, proizvodi se fermentacijom ugljikohidrata, slika 1.



Slika 1 - Proces sinteze polilaktida

2. Polimeri sintetizirani u mikroorganizmima ili genetski modificiranim bakterijama. Do danas ovu grupu čine uglavnom poli(hidroksi-alkanoati): poli(hidroksi-butirat), (PHB), slika 2, poli(hidroksi-valerat) (PVA) i njihovi kopolimeri, a u tijeku su i istraživanja bakterijski sintetizirane celuloze.

Mikrobna sinteza | ***Ralstonia eutropha***, ranije: *Alcaligenes eutrophus*;
gen modif. *E. Coli*



Slika 2 - Proces sinteze poli(hidroksi-butirata), (CoA-koenzim A)

Poput sintetskih polimera i prirodni polimeri rijetko se upotrebljavaju u izvornom obliku, već se za određene primjene modificiraju ili im se dodaju različiti dodaci odnosno aditivi, kao što su punila, pigmenti, stabilizatori, omekšavala i kao takve smjese nazivaju se prirodni polimerni materijali. Aditivi, iako prisutni u relativno malim koncentracijama, bitno poboljšavaju jedno ili više svojstava pa se tako dobivaju uporabljivi polimerni materijali u različitim industrijama (tekstilna, prehrambena, farmaceutska, kozmetička, ind. boja i lakova itd.). Neki prirodni polimeri već se prilikom izolacije iz sirovine dobivaju u modificiranom obliku (kao npr. alginska kiselina u obliku alginata).

Većina prirodnih polimera biološki je razgradljiva (*biorazgradljivi polimeri*) tj. mogu se razgraditi djelovanjem mikroorganizama (bakterija, gljivica, algi) do ugljičnog dioksida i vode u aerobnim, odnosno ugljičnog dioksida i metana u anaerobnim uvjetima u prihvatljivom vremenskom periodu (koji se razlikuje od polimera do polimera). Taj proces može uključivati i izravni utjecaj kataboličkih enzima ili neizravno djelovanje sekundarnih činitelja iz okoliša na polimer, npr. promjena pH. Na brzinu biorazgradnje utječu faktori okoliša i značajke polimernog materijala (struktura, morfologija, kristaličnost, funkcionalnost, topljivost i molekulna masa). Neki sintetski polimeri također su biorazgradljivi, kao npr.: poli(ϵ -kaprolakton) i poli(tetrametilenadipat-ko-tereftalat).

2. STRUKTURA PRIRODNIH POLIMERA

Kemijski sastav, veličina molekula, konfiguracija te konformacija čine molekulsku strukturu polimera. Za razliku od sintetskih polimera koji imaju relativno jednostavnu strukturu, prirodni polimeri puno su kompleksnije makromolekule. Jedan od razloga je taj što su osnovne konstitucijske jedinice složenije nego kod sintetskih polimera. Struktura podrazumijeva konfiguraciju makromolekula – prostorni razmještaj atoma ili skupina atoma oko jednog ugljikovog atoma u molekuli koji je

- određen pri sintezi polimera
- ne može se mijenjati bez kidanja kemijskih veza i stvaranja novih, te

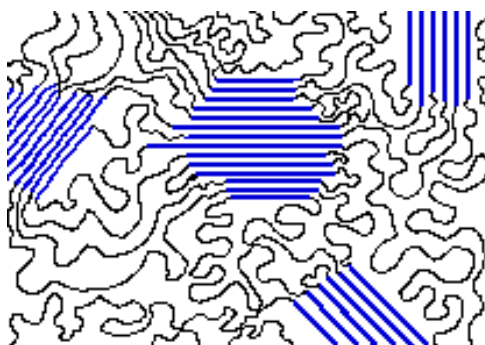
konformaciju makromolekula – odnosi se na geometrijski oblik cijele molekule i rezultat je rotacija oko pojedinih C- C veza zbog djelovanja topline ili postojanja sekundarnih veza među makromolekulama (vodikove veze, dipol-dipol veze i van der Waalsove veze). Općenito, u polimerima međumolekulske sile relativno su velike jer se multipliciraju (uvećavaju) povećanjem broja konstitucijskih jedinica tj. povećanjem molekulske mase. Tako su npr.

vodikove veze u nekim polipeptidima i celulozi jače od primarnih veza. Najčešći konformacijski oblici pojedinačnih makromolekula su: cik-cak konformacija, spiralna (helikoidna) konformacija ili heliks te statističko klupko (privlačne sile unutar makromolekula puno su jače od onih između makromolekula). Ukoliko sekundarne veze nastaju zbog postojanja privlačnih sila između atoma ili atomskih skupina unutar iste makromolekule tada se nazivaju intramolekulske veze, a ako se sekundarne veze ostvaruju zbog postojanja privlačnih sila između atoma ili atomskih skupina susjednih makromolekula tada se nazivaju intermolekulskim vezama.

Povezivanje većeg broja makromolekula u polimernom sustavu rezultat je postojanja intermolekulskih veza, a njihov način povezivanja određuje nadmolekulsku strukturu. Ona može biti različitog stupnja sredećenosti i to:

- amorfna
- kristalična

U amorfnom polimeru ne postoji sredećenost između makromolekula dok u kristaličnom polimeru postoji sredećenost, tj. pravilnost u slaganju velikog broja makromolekula. Međutim, većina makromolekula, bilo prirodnih ili sintetskih, tvori samo djelomično uređene strukture. Naime, kako su makromolekule vrlo velike, one se općenito slažu (pakuju) nejednoliko tako da formiraju sredećena ili kristalična područja raspoređena unutar nesredećene ili amorfne matrice tvoreći **kristalast** polimer, slika 3. Kristalična područja prikazana su plavo, amorfna crno. Potpuno amorfan polimer sastavljen je od potpuno sklopčanih i isprepletenih makromolekulskih lanaca.



Slika 3 - Morfologija kristalastog polimera

U orijentiranom kristalastom polimeru kristalična i amorfna područja orijentirana su u istom smjeru što sustavu daje veći stupanj uređenosti.

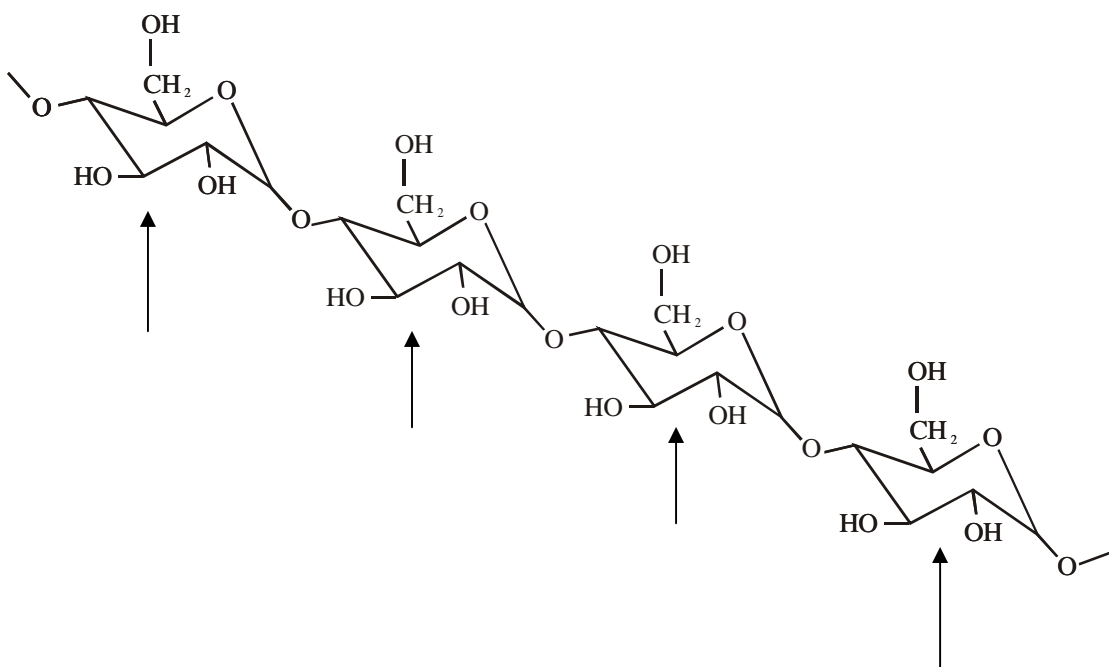
Nadmolekulska struktura određuje fizikalna i mehanička svojstva polimera. U odnosu na amorfne polimere, kristalasti polimeri su tvrdi, žilaviji, manje prozirni, slabo ili nikako topljivi u uobičajenim organskim otapalima. Na stupanj kristaličnosti utječe:

- duljina osnovnog lanca
- grananje osnovnog lanca
- intermolekulske veze

Stupanj kristaličnosti raste s povećanjem duljine lanca, a smanjuje se s povećanjem stupnja grananja u makromolekulama, jer bočni lanci predstavljaju smetnje pri slaganju makromolekula. Intermolekulske veze doprinose povećanju kristaličnosti polimera.

Usporedba svojstava škroba i celuloze tipičan je primjer koji pokazuje koliko je važna molekulska i nadmolekulska struktura i koliko utječe na svojstva materijala.

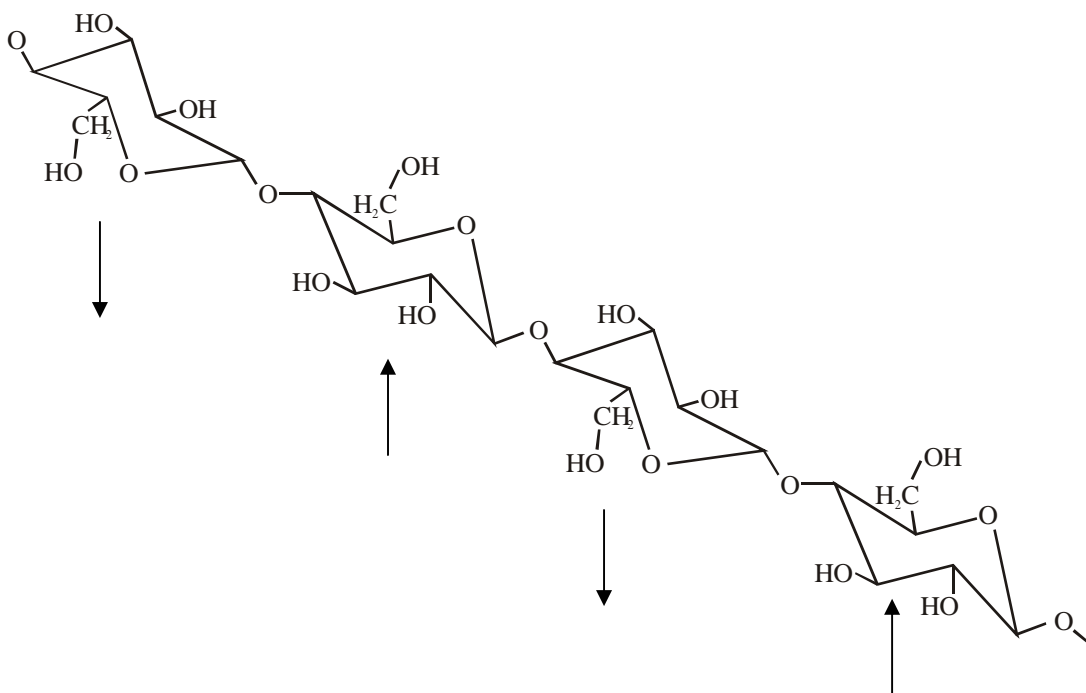
Škrob i celuloza građeni su od istih monomernih jedinica (glukoze). U škrobu su sve ponavljajuće jedinice glukoze orijentirane u istom smjeru, slika 4. U celulozi je svaka druga ponavljajuća jedinica glukoze zakrenuta za 180° oko glavne osi lanca, u odnosu na prethodnu ponavljajuću jedinicu, slika 5, što omogućava stvaranje vodikovih veza između lanaca celuloze. Intermolekulske vodikove veze omogućavaju paralelno povezivanje lanaca celuloze u jednoj ravni u strukture veće središnosti, slika 6. Takve strukture povezane su van der Waalsovima silama okomito na lance celuloze.



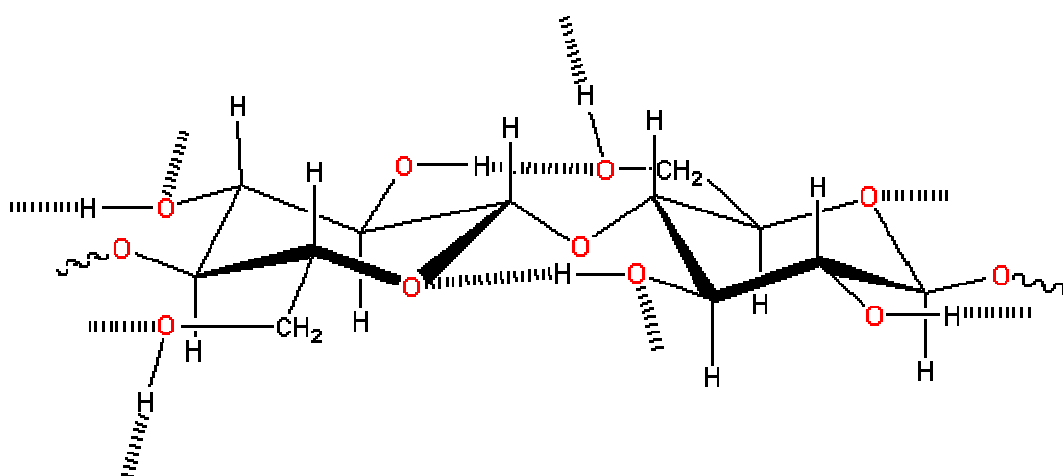
Slika 4 - Konfiguracija ponavljajućih jedinica u osnovnom lancu škroba

Dakle, celuloza zbog veće sklonosti stvaranju sekundarnih veza ima i veću sklonost stvaranju uređenih kristaličnih područja.

Celuloza ima bolja mehanička svojstva od škroba i netopljiva je u vodi. U ljudskom organizmu celuloza se ne može enzimski razgrađivati, a škrob može. Celulozu mogu razgrađivati samo neke životinje (termiti, preživači). Škrob je praktično neupotrebljiv kao materijal, dok je celuloza dovoljno čvrsta za izradu vlakana (pamuk, lan, konoplja, juta).



Slika 5 - Konfiguracija ponavljajućih jedinica u celulozi



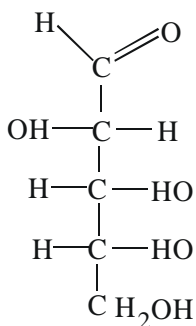
Slika 6 - Intermolekulske (između molekula) i intramolekulske (unutar iste molekule) veze u celulozi

Krute, umrežene strukture, kao kod lignina, postoje samo u amorfnom obliku. Vrlo velika elastičnost, kao npr. u prirodnom kaučuku, cis-poli(izoprenu) i postojanje velikih, cis-olefinskih skupina, također onemogućavaju stvaranje sredenih područja.

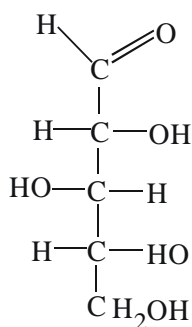
Makromolekule proteina u svili stvaraju intermolekulske vodikove veze koje rezultiraju pravilnim slaganjem ploha i tako omogućavaju nastajanje kristalične strukture. Rezultat takve nadmolekulske strukture je vrlo velika čvrstoća svilenih vlakana.

3. POLISAHARIDI

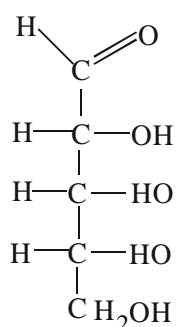
Polisaharidi su prirodni polimerni ugljikohidrati sastavljeni od 10 i više monosaharidnih jedinica (šećera). Monosaharidi se s obzirom na broj ugljikovih atoma dijele na pentoze (5 C atoma) i heksoze (6 C atoma), a s obzirom na funkcionalnu skupinu na aldoze (aldehidna skupina) i ketoze (keto skupina). Najvažnije aldopentoze su:



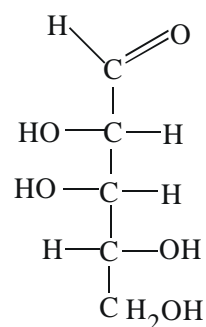
D(+)-arabinoza



D(+)-ksiloza

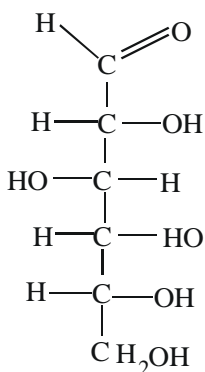


D(-)-riboza

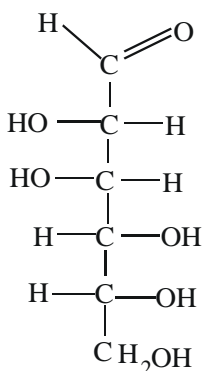


D(-)-liksoza

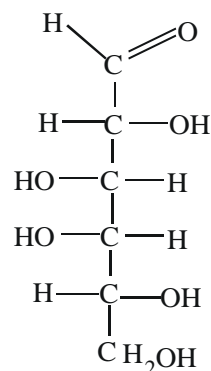
Aldoheksoze (najvažnije) su:



D(+)-glukoza

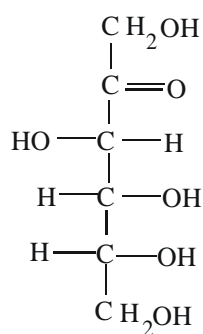


D(+)-manoza

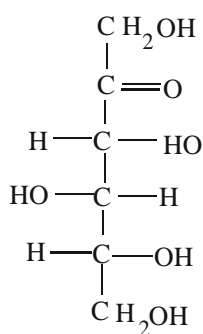


D(+)-galaktoza

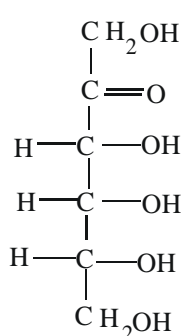
Ketoheksoze su:



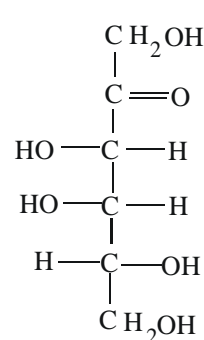
D(-)-fruktoza



D(-)-sorboza



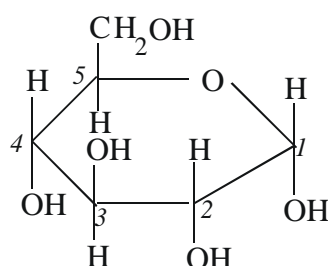
D(-)-psikoza



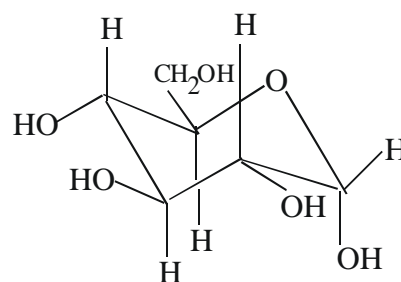
D(-)-tagatoza

Većina ovih monosaharida, međutim, ima cikličke strukture od pet (furanoze) ili šest ugljikovih atoma (piranoze). Te strukture (poluacetali) nastaju intramolekulskom adicijom jedne hidroksilne skupine na karbonilnu, a mogu se prikazivati na nekoliko načina, slika 7.

Najpoznatiji polisaharidi su škrob, celuloza, alginska kiselina, agar-agar, hitin, pektin. Škrob i celuloza sastoje se, u stvari, od anhidroglukoznih jedinica.



Haworthova formula



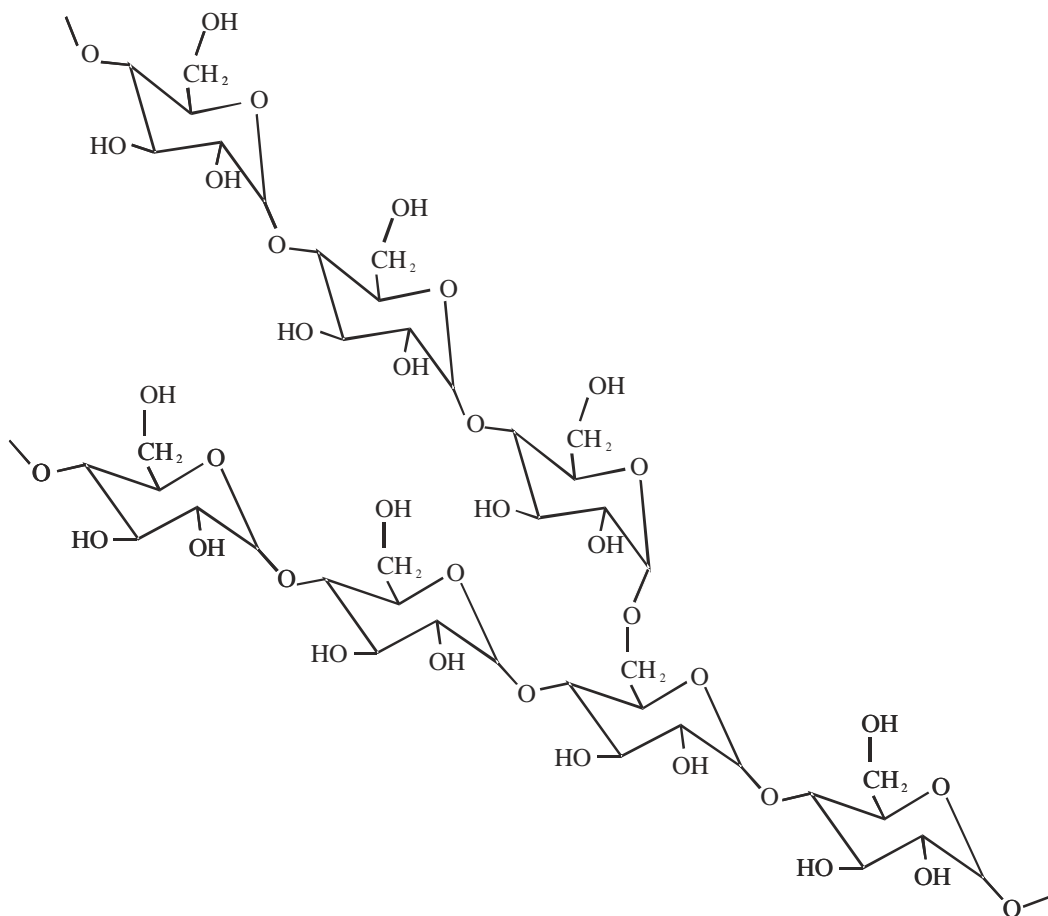
konformacijska formula

Slika 7 - Ciklička struktura glukoze

3.1. ŠKROB

Škrob je polisaharid sastavljen od jedinica D-glukoze povezanih preko C-1 jedne molekule glukoze i C-4 druge molekule glukoze, tzv. α -glukozidnim vezama (*cis*), kao što je prikazano na slici 4. Sastoji se od 25% linearnog polisaharida, amiloze i 75% razgranatog dijela, amilopektina. Prosječna molekulska masa amiloze je 200 000...300 000. Amilopektin je topljiv u vodi i razlikuje se od amiloze po tome što se otprilike na svakoj dvadesetpetoj glukoznoj jedinici nalazi bočni poliglukozidni lanac vezan na šesti ugljikov atom, slika 8.

Osnovni izvori škroba su različite žitarice i krumpir. Dobivanje škroba iz biljnog materijala započinje usitnjavanjem biljne mase u vodi. Dobivena kaša se filtrira kako bi se dobila suspenzija granula škroba, centrifugira i suši. Ako se suspenzija škroba zagrije na 60...80°C, granule bubre i pucaju, što rezultira stvaranjem viskozne koloidne disperzije, koja sadrži i nešto otopljenog škroba. Hlađenjem disperzije nastaje gel zbog asocijacije molekula amiloze. Pritom molekule amilopektina ne mogu asociirati (želirati) zbog bočnih lanaca te ne stvaraju gel pod tim uvjetima.



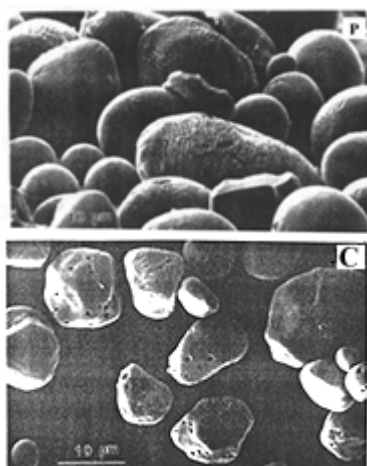
Slika 8 - Struktura amilopektina u škrobu

Škrob se upotrebljava u industriji papira i tekstila (ljepila, površinska obrada), prehrambenoj industriji (zgušnjavalo) te kao dodatak mnogim sintetskim polimerima gdje kao biorazgradljivi polimer uzrokuje dezintegraciju polimernog materijala i omogućava lakšu svjetlosnu ili toplinsku razgradnju sintetskog polimera. Škrob s jodom daje karakteristično plavo obojenje te se u analitici koristi kao indikator.

Morfološka struktura granula škroba ovisi o porijeklu. Tako, npr. granule krumpirovog škroba imaju glatku zaobljenu površinu, dok je površina granula kukuruznog škroba nepravilna i

šupljikava. Upravo te šupljine omogućavaju bržu enzimsku razgradnju (hidrolizu) kukuruznog škroba jer je omogućen pristup enzimima u unutrašnjost granula, slika 9.

Kao polimerni materijal škrob sam po sebi nema zadovoljavajuća mehanička svojstva, ukoliko se prethodno ne omekša, kemijski modificira ili kombinira s nekim drugim materijalom.



Krumpirov škrob

Kukuruzni škrob

Slika 9 - Površina granula škroba različitog porijekla

Fizikalna i kemijska modifikacija škroba provodi se iz više razloga od kojih su neki navedeni u tablici 1.

Tablica 1 - Modifikacija škroba

	Tip modifikacije	Osnovni cilj modifikacije
1.	Fizikalna modifikacija	Poboljšanje disperzivnosti u hladnoj vodi
2.	Kontrolirana razgradnja	Niža viskoznost
3.	Oksidacija	Niža viskoznost Poboljšana stabilnost viskoznosti
4.	Supstitucija OH- skupine	Manji stupanj asocijacije i kristaličnosti Uvođenje hidrofobnih skupina Poboljšana stabilnost viskoznosti
5.	Umreživanje	Stvaranje umrežene strukture

1. Fizikalna modifikacija

Fizikalno modificirani škrob ustvari je gelirani škrob koji se primjenjuje u prehrambenoj industriji, industriji papira i ljepilu za zidne tapete.

2. Kontrolirana razgradnja

Da bi se dobio škrob niže viskoznosti potrebno je hidrolizirati glukozidne veze prirodnog škroba. Hidroliza se može provesti kombiniranim djelovanjem kiseline i topline (dekstrinizacija), djelovanjem same kiseline ili enzimatski (α -amilazama).

Dekstrinizacija podrazumijeva prženje škroba u prisutnosti kiseline (HCl). Molekule se statistički cijepaju u kraće fragmente. Zbog nižeg stupnja polimerizacije ($DP = 20...50$) otopina koja sadrži do 60% škroba slobodno teče.

Kiselinska hidroliza škroba provodi se suspendiranjem u vodenoj otopini HCl-a ili H_2SO_4 te miješanjem na toplom dok se ne dobije željena viskoznost. Sustav se zatim neutralizira, škrob se pere i suši.

3. Oksidacija

Ovisno o tipu oksidacijskog sredstva u molekulu škroba uvode se karbonilne ili karboksilne skupine. Reakciji podliježu i amiloza i amilopektin, ali je uvođenje karboksilnih ili karbonilnih skupina u lance amiloze osnovni razlog zbog kojeg se reducira mogućnost kristalizacije škroba.

4. Supstitucija OH- skupine

Osnovni razlog te modifikacije je povećanje otpornosti prema vodi tj. povećanje hidrofobnosti, što se provodi acetiliranjem ili uvođenjem hidroksipropilnih skupina.

5. Umreživanje.

Provodi se pomoću fosfornog oksiklorida ($POCl_3$) u alkalnom mediju. Umreženi škrob ima manji stupanj bubrenja i želiranja, smanjenu elastičnost i povećanu vlačnu čvrstoću.

Škrob sve veću primjenu nalazi u kombinaciji s drugim polimerima, uključujući i sintetske, čineći polimerne mješavine. Prednost mješavina sintetskih polimera sa škrobom je njihova djelomična biorazgradljivost. Nedostatak polimernih mješavina koje sadrže škrob je velika krutost pri većem udjelu škroba. Taj nedostatak umanjuje se, uz zadržavanje biorazgradljivosti, dodatkom biorazgradljivih omekšavala. Uobičajena omekšavala za hidrofilne polimere poput škroba su glicerol, sorbitol i drugi niskomolekulski polihidroksi spojevi, polieteri i urea.

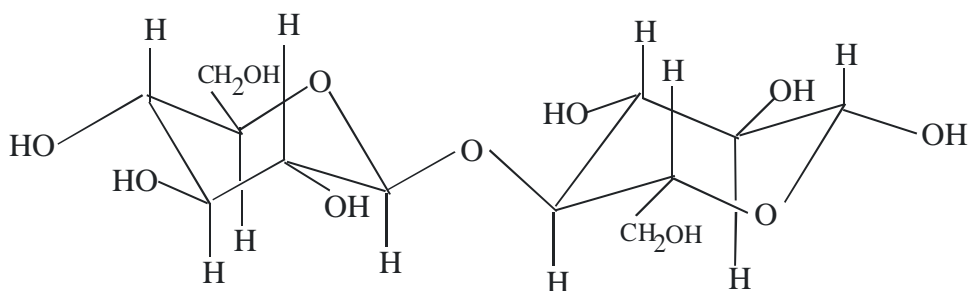
Škrob se ekstruzijom, tj. procesom prerade djelovanjem toplinske i mehaničke energije, uz dodatak omekšavala prevodi u **termoplastičan** materijal. U proizvodnji termoplastičnog škroba omekšavala imaju zadatak smanjiti utjecaj intramolekulskih vodikovih veza stvaranjem intermolekulskih vodikovih veza škrob-omekšavalo i doprinijeti stabilnosti svojstava proizvoda.

3.2. CELULOZA

Celuloza je polisaharid čiju strukturu čini, kao i kod škroba, niz glukoznih jedinica povezanih 1,4-glukozidnom vezom. Ali, za razliku od škroba, celuloza ima poli- β -glukozidnu konfiguraciju, slika 5. Stupanj polimerizacije glukoze može biti od 2000 do 6700. Rendgenskom analizom utvrđeno je da se celuloza sastoji od dugačkih paralelnih lanaca povezanih vodikovim vezama, posljedica kojih je kristalična struktura celuloze. Gustoća kristalične celuloze je oko $1,63 \text{ g cm}^{-3}$, amorfne oko $1,47 \text{ g cm}^{-3}$. Drvo sadrži 40...50% celuloze, a pamuk i laneno vlakno preko 90%.

Celuloza se otapa u otapalima koja mogu prekinuti jake vodikove veze. To su vodene otopine anorganskih kiselina, kalcijevog tiocijanata, cinkovog klorida, litijevog klorida, dimetil dibenzil amonijeva hidroksida i kadmij ili bakar amonijeva hidroksida (Schweitzer-ov reagens). Prosječna molekulska masa celuloze može se odrediti mjerenjem viskoznosti tih otopina. Precipitacijom viskoze neotapalom iz njenih otopina dobije se amorfna regenerirana celuloza.

Skupine celuloznih lanaca nazivaju se *fibrili*. Kemijska otpornost celuloze u vezi je upravo s njezinom fibrilnom strukturom. Većina reagensa jednostavno ne može prodrijeti kroz površinu vlakana. Celuloza se može alkilirati i acilirati, ali samo na nekim vanjskim hidroksilnim skupinama. Acetolizom celuloze nastaje disaharid *celobioza*, slika 10. Vidljivo je da je celuloza ustvari sastavljena od niza celobioznih jedinica.



Slika 10 - Struktura celobioze

Potpunom hidrolizom celuloze nastaje D-glukoza. Hidroliza celuloze (saharifikacija) od interesa je u proizvodnji bioetanola i proizvodnji stočne hrane. Može se provesti na tri načina:

- u jednom stupnju, koncentriranom kiselinom (HCl, H₂SO₄, HF)
- u dva stupnja, razrijeđenom kiselinom
- enzimski

Lignin, koji nastaje kao nusprodukt hidrolize celuloze, može služiti kao izvor energije za proces hidrolize i na taj način sam proces učiniti ekonomičnijim.

Enzimska razgradnja celuloze odvija se u prisustvu različitih enzima pod nazivom *celulaze*, koji su prisutni u nekim bakterijama i gljivama i koji mogu cijepati β-glukozidnu vezu.

U drvnoj masi nalazi se i 5...16 % celuloze stupnja polimerizacije manjeg od 200. Taj polisaharid naziva se **hemiceluloza**. Osnovni monomeri su pentoze te glukoza i glukuronska kiselina (-CH₂OH skupina glukoze zamijenjena je -COOH skupinom). Za razliku od celuloze koja je kristalasta, čvrsta i ne hidrolizira, hemiceluloza ima statističku amorfnu strukturu i lako hidrolizira u razrijeđenim kiselinama i lužinama. U prirodi se razgrađuje djelovanjem cijelog niza hemicelulaza koje su i komercijalno zanimljive jer «otvaraju» strukturu drva i tako olakšavaju izbjeljivanje.

3.2.1. Mikrokrystalična celuloza

Mikrokrystalična celuloza (MCC) je celulozni materijal visokog stupnja kristaličnosti koji se sastoji od nakupina tzv. kristalita. Nastaje tako da se amorfne domene u celulozi uklone hidrolizom s jakom mineralnom kiselinom (HCl). Nakupine od cca 250 glukoznih jedinica tvore mikrokristal veličine 15...40 μm. MCC je netopljiva u vodi i razrijeđenim kiselinama, a bubri ili se vrlo slabo otapa u 20% NaOH. Primjenjuje se u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, u industriji papira, u strukturnim kompozitima. To je fini, bijeli prah, bez okusa i mirisa, lako se preša, pa se stoga koristi kao nosač lijekova u tabletama. Mikrokrystalinična celuloza ima i ulogu prirodnog stabilizatora, modifikatora viskoznosti i zamjene za dio masnoće u prehrambenim proizvodima. Klasična metoda proizvodnje MCC je hidrolitička razgradnja u šaržnom (kotlastom) reaktoru. Novopatentirana metoda je reaktivna ekstruzija (US patent: 6 228 213). Proces reaktivne ekstruzije provodi se u dva stupnja.

1. stupanj

- a) cijepanje lignoceluloznih kompleksa ekstruzijom materijala u lužnatom mediju
- b) odvajanje celuloze od lignina i hemiceluloze (ev. izbjeljivanje)

2. stupanj

- a) doziranje celuloze i otopine kiseline u drugi ekstruder
- b) hidroliza djelovanjem kiseline pod utjecajem mehaničkih sila u ekstruderu
- c) ispiranje, bijeljenje, sušenje.

Reaktivna ekstruzija može se dodatno poboljšati višestrukom ekstruzijom. Ukoliko se koristi čista celuloza proces je jednostupanjski.

Proces reaktivne ekstruzije ima niz prednosti u odnosu na proces u šaržnom reaktoru:

- brži proces
- kontinuirani proces
- bolji kontakt celuloze i kiseline: manji utrošak kiseline
- ekološki prihvatljiviji
- međusobna neutralizacija lužine iz prvog stupnja i kiseline iz drugog stupnja.

3.2.2. Prirodna celulozna vlakna

Još od prapovijesti čovjek je upotrebljavao celulozna vlakna koja je pronašao u prirodi: pamuk, lan, konoplju, jutu ... (slika 11).

Pamuk je grmolika biljka iz porodice *Gossypium* koja se uzgaja uglavnom u SAD-u, Indiji, Pakistanu, Brazilu i Egiptu, Turskoj, Rusiji... Duljina vlakana je 2...5 cm, a promjer 5...20 μm . Nakon sijanja pamuku je potrebno 3-4 mjeseca da procvjeta, a nakon cvjetanja od samo 10 sati, treba 2-3 mjeseca da sjeme sazrije. Jednu trećinu mase čine pamučna vlakna, a ostatak sjeme. Branje se obavlja ručno ili strojno, a zatim se pamuk odvaja od sjemena i dalje obrađuje. Ručno obrani pamuk je čistiji od strojno obranog pamuka. Jedna biljka daje 125..500, a izuzetno do 1250 g pamuka.



Pamuk



Lan



Konoplja

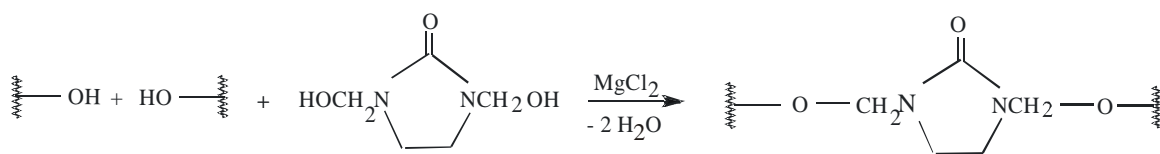


Juta

Slika 11 - Izvori celuloznih vlakana

Poput drugih oblika celuloze i pamuk je otporan na kemijska djelovanja. Ipak, razrađeni su različiti postupci za poboljšavanje svojstava pamučnih vlakana. Engleski kemičar John Mercer primijetio je (1844. g) da se svojstva pamučnog vlakna mijenjaju ukoliko se obradi koncentriranom vodenom otopinom natrijeve lužine pri 18°C. Naime, povećanjem broja hidroksilnih skupina mijenja se kristalična struktura: poboljšava se čvrstoća, površinska svojstva i podložnost bojenju. Postupak se po autoru naziva **mercerizacija** i često se primjenjuje u obradi pamuka. Proces mercerizacije unaprijedio je H. Lowe 1890. g. tako da je uveo obradu u lužini uz istežanje.

Poprečnim povezivanjem (umrežavanjem) celuloznih lanaca pamuk postaje otporan na gužvanje. U tu svrhu rabe se najčešće di(*N*-hidroksimetil)uree. U prisustvu Lewisovih kiselina ti reagensi premošćuju hidroksilne skupine susjednih celuloznih lanaca:



Celulozna vlakna pamuka mogu se umrežavati i djelovanjem epiklorhidrina (3-klor-1,2-epoksipropana) ili di-epoksidbutadiena.

Laneno vlakno ne dobiva se iz ploda već iz omotača stabljike biljne vrste *Linum usitatissimum* koja može narasti do 80 cm visine. Iz sjemenki se dobiva laneno ulje koje služi za impregnaciju drva i u proizvodnji bojila i lakova. Stabljike se moče u vodi 3...6 tjedana, što uzrokuje oksidacijsku razgradnju lignina. Drvenasta tvar odvaja se od celuloznih vlakana koji se dorađuju. Iz 100 kg suhe stabljike dobije se oko 12 kg lanenog vlakna. Lan se uzgaja u Rusiji, Ukrajini, Poljskoj, Njemačkoj, Francuskoj, Belgiji...

Konoplja (*Cannabis sativa*) uzgaja se otprilike u istom području kao i lan, ali i u sjevernoj Italiji, Srednjem i Bliskom istoku. Uzgoj konoplje brzo opada jer je zamjenjuju juta i sintetska vlakna. Na Orijentu se iz konopljinog ulja dobiva hašiš.

Juta (*Corchorus capsularis*) je slična konoplji. Ima visoki sadržaj lignina u stabljici. Uzgaja se u Pakistanu, Bangladešu i u okolini Kaspijskog jezera. Upotrebljava se za izradu vreća, prostirki, a nekad se upotrebljavala i kao punilo za linoleum.

Osim navedenih vlakana u manjoj mjeri iskorištavaju se neka «egzotična» vlakna: ramija, žuka, kopriva, manila, sisal (iz lišća agave), rafija, kokosovo vlakno.

3.2.3. Regenerirana celuloza

Kemijska modifikacija celuloznih vlakana provodi se u cilju postizanja topljivosti u organskim otapalima ili u cilju omogućavanja stvaranja različitih oblika, kao što su film ili vlakno, uz naknadno vraćanje u netopljiv oblik. Takav materijal naziva se *regenerirana celuloza*.

Prvi proces pripreme regenerirane celuloze datira još iz 1884. godine, a prvi stupanj je stvaranje nitrarnog estera. Nitrirani materijal otopi se u smjesi etanola i di-etil etera i ekstrudira u vlakna. Vlakna se zatim denitriraju djelovanjem amonijevog hidrogen sulfida pri oko 40°C. Proizvod se naziva *Chardonnet* svila, međutim, čini se da se ovaj proces više nigdje ne provodi.

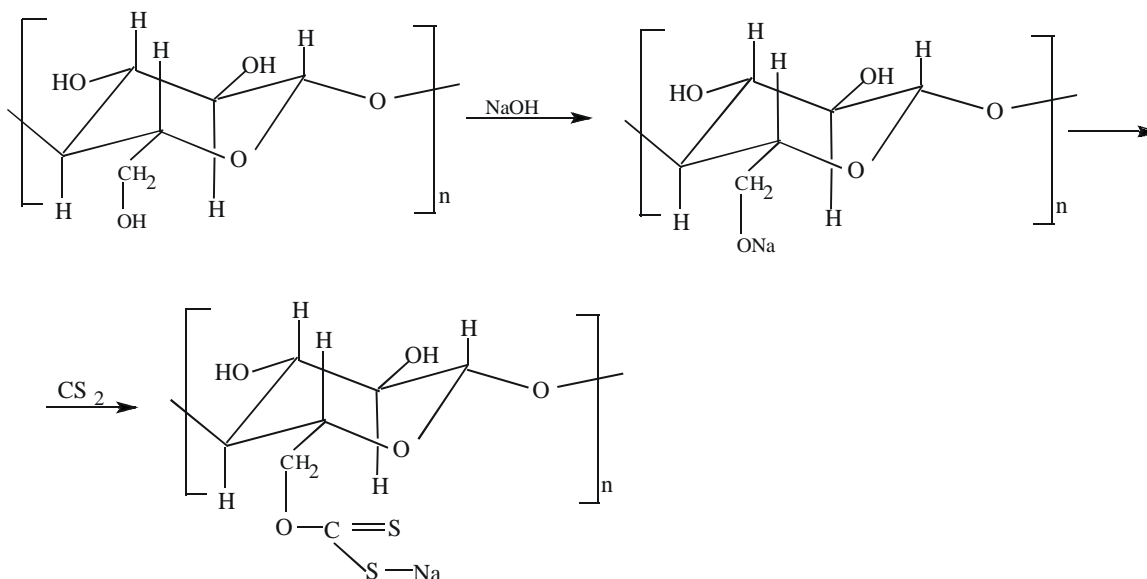
U manjoj mjeri proizvodi se *bakar-amonijev rejon* (*kupramonijev rejon*). Celuloza se otopi u amonij-bakar-hidroksidu, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, a zatim u obliku vlakana uvodi u otopinu sulfatne kiseline kako bi se regenerirala celuloza.

Danas se najviše proizvodi *viskozni rejon* ili *ksantatna celuloza* u obliku vlakana ili filma. Film je poznat pod nazivom *celofan*. U manjoj mjeri proizvode se i *liocelna* vlakna.

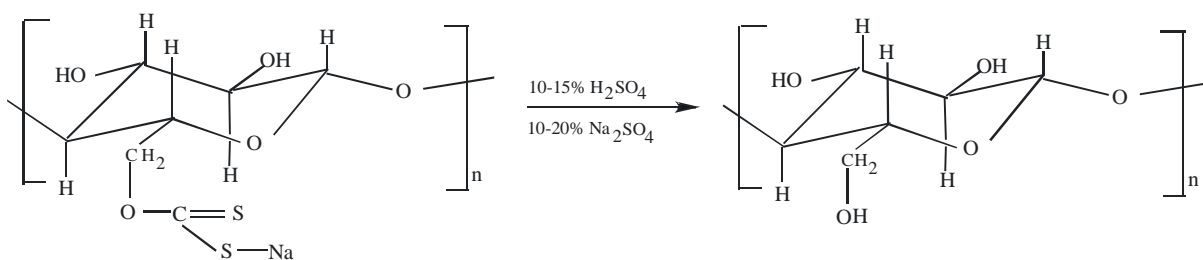
A. Viskozna vlakna

Proces proizvodnje viskoznih vlakana sastoji se od nekoliko stupnjeva:

1. Sirovina (celuloza) se omekšava i preša u ploče.
2. Ploče se melju u tzv. mrvice .
3. Mrvice se otapaju u natrijevoj lužini (alkali-celuloza).
4. Otopini se dodaje ugljikov disulfid i stvara se natrijev ksantat.



5. Ksantatna otopina izlije se u 20%-tnu otopinu NaOH pri sobnoj temperaturi i stvara se viskozna otopina koja se naziva *viskoza*, po kojoj je cijeli postupak dobio ime.
6. Viskoza zrije (stari) 2...3 dana. Tijekom zrenja neke ksantatne skupine se raspadaju.
7. Viskoza se filtrira, a potom ekstrudira kroz uske sapnice (sito) u vlakna te provodi kroz koagulirajuću otopinu sulfatne kiseline i njezinih soli kojima se neutraliziraju alkalije i regenerira celuloza u kontinuirana vlakna:



(U prosjeku reagira samo jedna hidroksilna skupina s ugljičnim disulfidom na svakoj anhidroglukoznoj ponavljajućoj jedinici, pa se kaže da ksantatni produkt ima stupanj supstitucije 1 od moguća 3.)

8. Vlakna se peru, izbjeljuju, upredaju i istežu hladnim postupkom, kako bi im se povećala čvrstoća.

Kada se celulozni ksantat ekstrudira u kiselu kupelj kroz uski prorez, stvara se celofanski film koji se obično omekšava pranjem u kupelji s dodatkom glicerola.

B. Liocelna vlakna

Pod imenom *liocel* podrazumijeva se celulozno vlakno dobiveno izravnim otapanjem celuloze u organskim otapalima i ispredanjem mokrim postupkom. To je relativno novo vlakno, prvi put napravljeno sedamdesetih godina 20. stoljeća. Liocel je generičko ime za vlakno, a najčešće se pojavljuje pod trgovačkim imenom Tencel[®] (proizvođač Acordis, prije Courtaulds, V. Britanija). Izvor celuloze za proizvodnju liocelnih vlakana je drvena masa iz koje se izdvaja lignin i hemiceluloza. Celuloza se otapa u N-metilmorfolin oksidu (C₅H₁₁NO₂) koji mijenja kemijska i površinska svojstva celuloze. Otopina se kroz sapnice injektira u neotapalo (vodu) pri čemu se formiraju vlakna. Najvažnije od svega pri proizvodnji liocela je ekološki siguran proizvodni proces. To je zatvoreni proces s 90%-tnim povratkom

otapala u proces, proizvod je potpuno biorazgradljiv i može se materijalno oporabiti (reciklirati). Međutim, još uvijek to su relativno skupa vlakna.

Prednosti liocelnih vlakana su: velika čvrstoća u mokrom stanju, ne skupljaju se niti šire pri pranju i sušenju poput pamuka ili viskoze. Liocelna vlakna su meka, hladna i udobna, malo se gužvaju, na dodir su poput svile i podnose strojno pranje.

Osnovni nedostatak tih vlakana je relativno niska vrijednost površinske energije, što smanjuje sposobnost prihvaćanja bojila. To ne znači da ih je nemoguće obojiti, ali bojila koja se upotrebljavaju su skupa. Liocelna vlakna također imaju svojstvo fibrilacije tijekom prerade i nošenja što uzrokuje tzv. piling, a manifestira se stvaranjem malih loptica na površini vlakna.

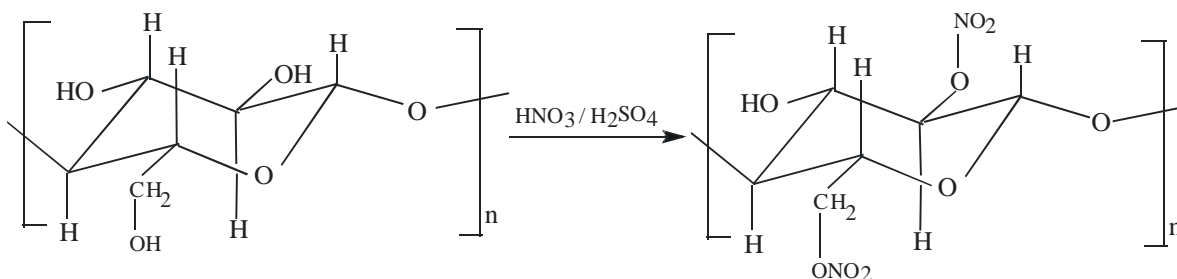
3.2.4. Celulozni derivati

Celuloznim derivatima smatraju se celulozni esteri organskih i anorganskih kiselina, eteri i različiti graft (cijepljeni) kopolimeri celuloze.

A. Celulozni nitrat

Prvi komercijalni celulozni ester bio je celulozni nitrat. Upotrebljavan je kao eksploziv sredinom 19. stoljeća, a zatim i kao zavoj (*kolodion*). Kasnije, film celuloznog nitrata, poznat kao *celuloid*, korišten je u filmskoj tehnici. Jedan od prvih polimernih kompozita bio je sendvič od celuloznog nitrata i dva sloja stakla, sigurnosno staklo za automobile. Kad staklo pukne vlakna ga zadržavaju da se ne rasprsnе uokolo.

Celuloza se, nakon odvajanja od lignina, nitrira smjesom nitratne i sulfatne kiseline i vode:



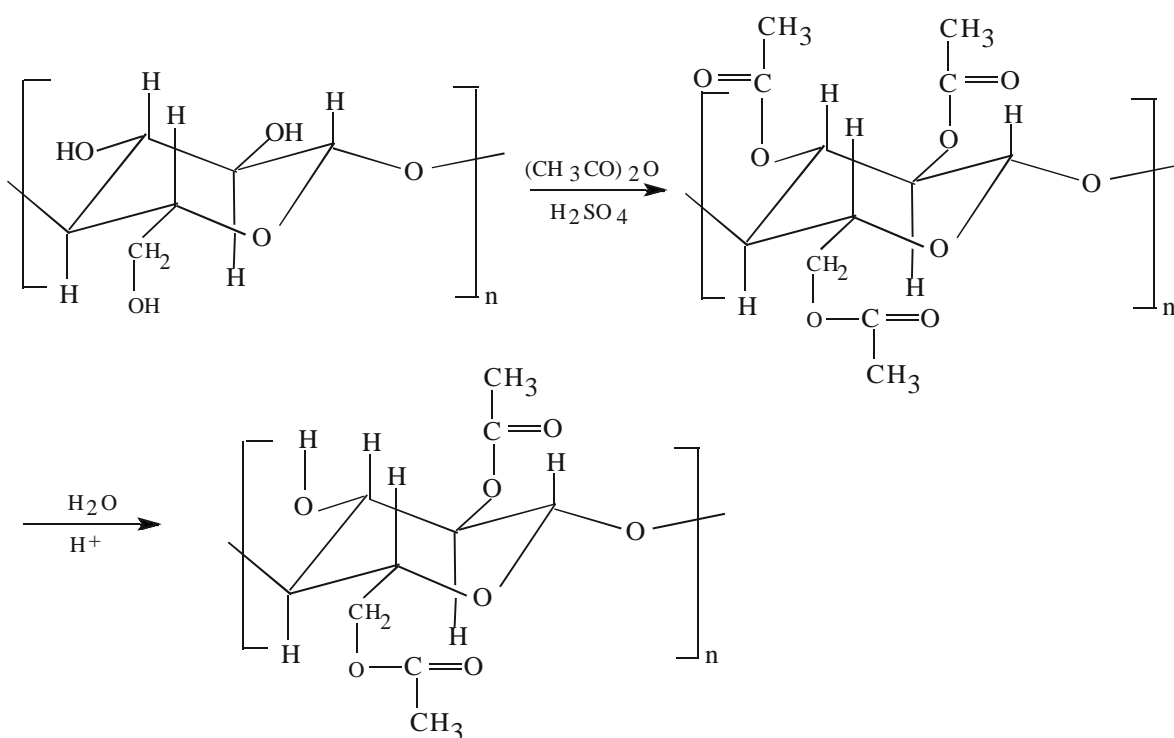
Tip kiselina u smjesi ovisi o namjeni produkta. Osušena celuloza moći se u smjesi kiselina 20...60 minuta, pri 30...40°C. Istrošena kupelj odstrani se centrifugiranjem, a zaostala kiselina ispere vodom. Izbjeljivanje se vrši natrijevim hipokloritom. Stupanj nitriranja

kontrolira se reakcijskim uvjetima i udjelom vode u kupelji za nitriranje. Produkt koji sadrži 1,9...2,0 nitratnih grupa po svakoj glukoznoj jedinici upotrebljava se kao plastomer i za lakove. Sadržaj nitratnih grupa u materijalu koji se koristi kao eksploziv je 2,4...2,8.

B. Celulozni acetat

Zbog zapaljivosti celulozni nitrat učinkovito je zamijenjen celuloznim acetatom. Acetiliranje celuloze provodi se otapanjem u smjesi anhidrida octene kiseline i sulfatne kiseline, pri čemu nastaje triacetat. Ukoliko se želi niži stupanj esterifikacije, triacetat se djelomično hidrolizira. Postupak se nužno odvija u dva stupnja jer nije moguće kontrolirati stupanj esterifikacije u reakciji s anhidridom octene i sulfatnom kiselinom. U tipičnom procesu acetiliranja celuloze suha celuloza se najprije tretira sa smjesom koja sadrži 300 dijelova anhidrida octene kiseline, 1 dio sulfatne kiseline (katalizator) i 400 dijelova metilen klorida (otapalo triacetata). Reakcijska smjesa se miješa pri 25...35°C oko 7 sati i za to vrijeme celuloza se otopi i formira celulozni triacetat.

Djelomična hidroliza postiže se dodavanjem 50%-tne vodene otopine octene kiseline u otopinu triacetata (radi uklanjanja sulfatnih i viška acetatnih skupina). Stajanjem oko 72 sata pri sobnoj temperaturi postiže se primjeren stupanj hidrolize. Ostatak katalizatora (sulfatne kiseline) neutralizira se dodatkom natrijevog acetata, a veći dio metilen klorida se izdestilira. Proces se može prikazati na sljedeći način:

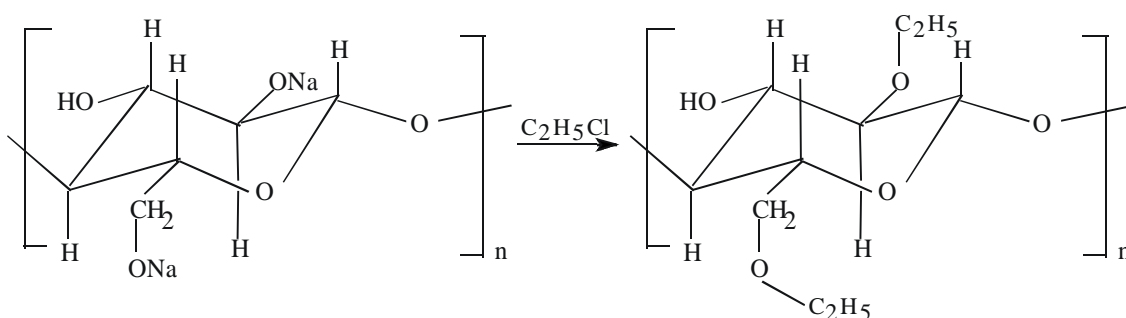


Djelomično hidrolizirana celuloza precipitira se vodom i ispere. Nastali hidrogensulfatni esteri, koji uzrokuju nestabilnost celuloznog vlakna, u ovom stupnju ispiru se vrlo razrijeđenom otopinom sulfatne kiseline.

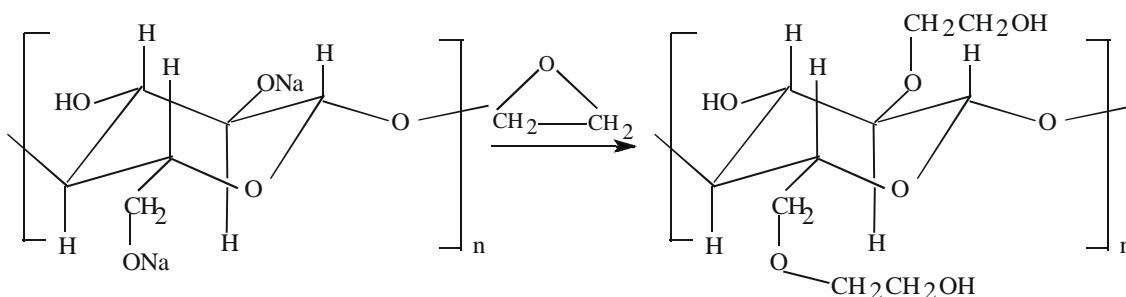
Sintetiziraju se i mješoviti celulozni esteri. Jedan od njih je celulozni acetat-butirat. Za esterifikaciju se upotrebljava smjesa odgovarajućih anhidrida uz sulfatnu kiselinu kao katalizator. Produkt se zatim djelomično hidrolizira. Butiril skupine poboljšavaju fleksibilnost i otpornost na vlagu. Celulozni acetat-butirat je tvrda plastika i ima primjenu u izradi ručki različitih alata. Proizvod nižih molekulskih masa upotrebljava se kao površinski premaz.

C. Celulozni eteri

Prvi celulozni eteri pripremljeni su još 1912. godine i unatoč tome nisu postigli veću industrijsku važnost. Tipični komercijalni celulozni eteri su metil, etil, hidroksietil, hidroksipropil, karboksimetil, aminoetil i benzil. Eteri se dobiju reakcijom alkali celuloze s alkil halidom ili epoksidom. Tako etil celuloza nastaje reakcijom etil klorida i alkali celuloze:



Etil celuloza ima primjenu slično kao i celulozni acetat. Vodotopljivi eteri: metil, hidroksietil i karboksimetil celuloza, koriste se u industriji papira, kao ljepljiva za papir i ugušćivači. Hidroksietilceluloza dobiva se reakcijom alkali celuloze i etilen oksida tako da se neke hidroksilne skupine u celulozi zamijene hidroksietileter skupinama:

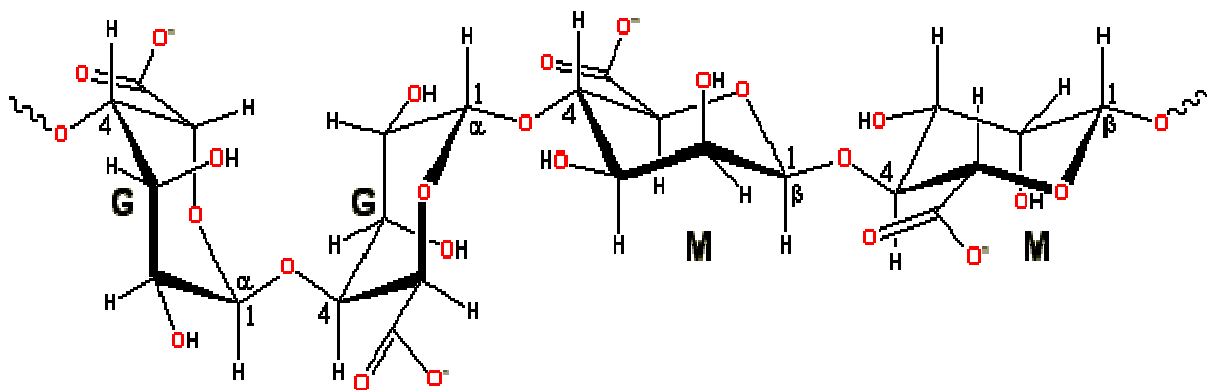


Hidroksietilceluloza, koja služi i kao laksativ, primjenjuje se za ugušćivanje šampona i smanjenje pjenjenja. Također, povećava moć pranja na način da se polimerni lanci obavijaju oko nečistoća te s njima stvaraju koloidne čestice koje ostaju suspendirane u vodi i potom se lakše ispiru.

I na kraju, potrebno je naglasiti da se velike količine celuloze iz drva koriste za proizvodnju papira. Kako bi se spriječila prekomjerna sječa šuma danas se sve više stari papir sakuplja i prerađuje (reciklirani papir).

3.3. ALGINSKA KISELINA

Alginska kiselina prirodni je hidrofilni koloidni polisaharid, opće formule $(C_6H_8O_6)_n$ dobiven iz različitih velikih smeđih morskih algi (*Phaeophycota*), gdje je sastavni dio stanične membrane. To je linearni kopolimer D-manuronske kiseline vezane β -1,4 vezama (M segmenti) i L-guluronske kiseline vezane α -1,4 vezama (G segmenti). Monomeri su obično povezani u homopolimerne blokove odvojene područjima s alternirajućim sekvencama dvaju kiselih monomera. Udio pojedinih monomera ovisi o vrsti alge. Strukturna formula prikazana je na slici 12.



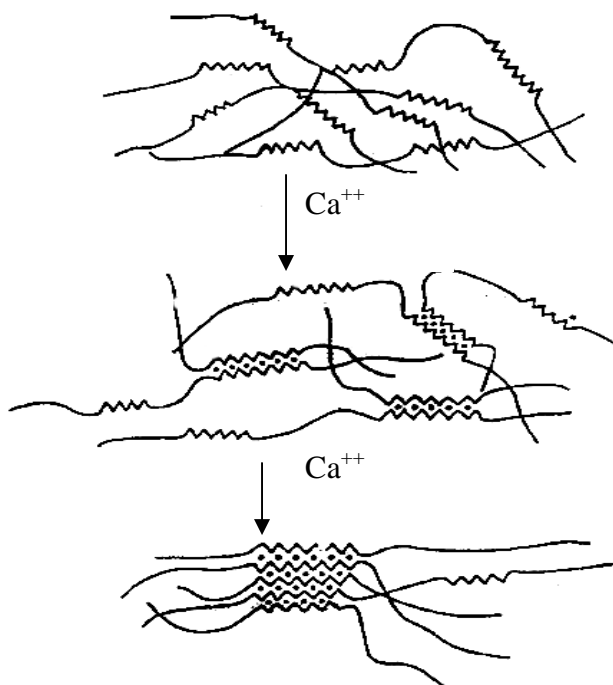
Slika 12 - Strukturna formula alginске kiseline

Amonijeve i metalne soli alginске kiseline nazivaju se **alginati**. Alginati se dobivaju u iskoristivim količinama (30-40% suhe tvari) samo iz velikih algi i trava (*Laminariales* i *Fucales*). Soli jednovalentnih kationa lako se otapaju u hladnoj vodi, dajući viskozne otopine pri niskim koncentracijama (Na-alginat), a soli dvovalentnih kationa su netopljive u vodi jer stvaraju netopljive komplekse (slika 13). Između Ca^{2+} iona i karboksilne skupine nastaje koordinativna veza. Pri tom nastaje trodimenzijska mreža sastavljena od dugih lanaca M-segmenata i čvorišta nastalih između kalcija i G-segmenata alginске kiseline.

Tako se npr. Ca-alginat koristi se za proizvodnju zavoja za velike rane i opekline gdje je uobičajeni zavoj vrlo teško (i bolno) odstraniti. Ispod mreže alginatnog zavoja stavljenog na ranu stvara se krsta, a zavoj se odstrani otopinom natrijevog klorida, jer netopljivi Ca-alginat prelazi u topljivi Na-alginat. Na istom principu temelji se i imobilizacija mikroorganizama (npr. kvasca) ili enzima na alginatu u biotehnološkim procesima. Postupak se sastoji u sljedećem: u otopinu Na-alginata doda se kvasac ili određeni enzim te dokapava u otopinu CaCl_2 . Pri tome nastaju kuglice netopljivog Ca-alginata unutar kojeg se nalaze zarobljene stanice kvasca ili molekule enzima.

Nadalje, alginati se primjenjuju kao zgušnjavala u industriji bojila za tekstil, za printersku tintu, u kozmetici, farmaceutskoj industriji, u prehrambenoj industriji kao stabilizator, želirajući agens i emulgator. Alginati vežu teške metale; npr. olovo i drugi teški metali prije će se vezati nego natrij, kalij i lakši metali, tako da se alginati upotrebljavaju kod trovanja olovom i stroncijem-90.

Godišnje se u svijetu ekstrahira 32-39 000 t alginske kiseline. Glavni proizvođači su Škotska, Norveška (*Ascophyllum nodosum* i *Laminaria hyperborea*), Kina (*Laminaria japonica*) i SAD (*Macrocystis pyrifera*), a nešto manje količine proizvode se u Japanu, Čileu i Francuskoj.



Slika 13 - Nastajanje kompleksa alginske kiseline i Ca^{2+} iona

3.4. Ostali polisaharidi

Agar je opći naziv za polisaharid dobiven iz određenih vrsta crvenih algi (*Pterocladia*, *Gelidium*, *Gracilaria*), sastavljen od alternirajućih jedinica D- i L-galaktopiranoze. Naziv je izveden iz malajske riječi «agar-agar» što znači morska alga. Agar koji se danas koristi u različite svrhe je pročišćeni oblik koji se uglavnom sastoji od neutralne frakcije (agaroza). Upotrebljava se kao čvrsta podloga za mikrobiološke kulture u laboratorijima te u prehrambenoj industriji za proizvodnju konzervirane hrane i pekarskih proizvoda. Alge koje sadrže agar skupljaju se ručno u Španjolskoj, Portugalu, Maroku, Kaliforniji, Meksiku, Novom Zelandu, Južnoj Africi, Indiji, Čileu, a proizvodi se oko 10 000 t agara godišnje.

Karagenan je naziv za skupinu polisaharida iz morskih algi (*Chondrus crispus*, *Gymnogongrus*, *Eucheuma*, *Ahnfeltia*, *Gigartina*) koji sadrže samo jedinice D-galaktopiranoze, a na drugom C atomu nekih jedinica nalazi se sulfatna skupina. Naziv je izveden od irske riječi za morsku algu, *carrageen*.

Za alginat, agare i karagenane uobičajen je termin «industrijske gume», što podrazumijeva proizvode koji se dobivaju sintetskim putem ili su pak izdvojeni iz biljaka ili životinja, a upotrebljavaju se za podešavanje viskoznosti prehrambenih proizvoda. Ostale industrijske gume su: karuba, guar, tragakant, ksantan i karaja guma te guma arabika. Na popisu sastojaka određenog proizvoda označavaju se šiframa, tablica 2. U javnosti postoje različita mišljenja o utjecaju nekih od navedenih dodataka na ljudski organizam.

Tablica 2 - Dodatci koje je prema hrvatskom zakonu dopušteno rabiti u ekološkoj proizvodnji živežnih namirnica (izuzev vina)

Šifra	Naziv	Napomena
E 170	Kalcijev karbonat, kalcijev hidrogenkarbonat	
E 270	Mliječna kiselina	
E 290	Ugljični dioksid	
E 296	Jabučna kiselina	
E 300	Askorbinska kiselina	
E 306	Mješavina tokoferola-koncentrirana	Antioksidans u mastima i uljima
E 322	Lecitin	
E 330	Limunska kiselina	
E 333	Kalcijevi citrati	
E 334	Vinska kiselina (L (+) -)	
E 335	Natrijev tartarat	

Tablica 2 - nastavak

E 336	Kalijev tartarat	
E 341	Monokalcijev fosfat	Sredstvo za podizanje tijesta
E 400	Alginska kiselina	
E 401	Natrijev alginat	
E 402	Kalijev alginat	
E 406	Agar	
E 407	Karagenan	
E 410	Karuba guma	
E 412	Guar guma	
E 413	Tragakant guma	
E 414	Guma arabika	
E 415	Ksantan guma	
E 416	Karaja guma	
E 440	(I) Pektin	
E 500	Natrijevi karbonati	
E 501	Kalijevi karbonati	
E 503	Amonijevi karbonati	
E 504	Magnezijev karbonat	
E 516	Kalcijev sulfat	
E 524	Natrijeva lužina	Obrada površine peciva lužinom
E 938	Argon	
E 941	Dušik	
E 948	Kisik	

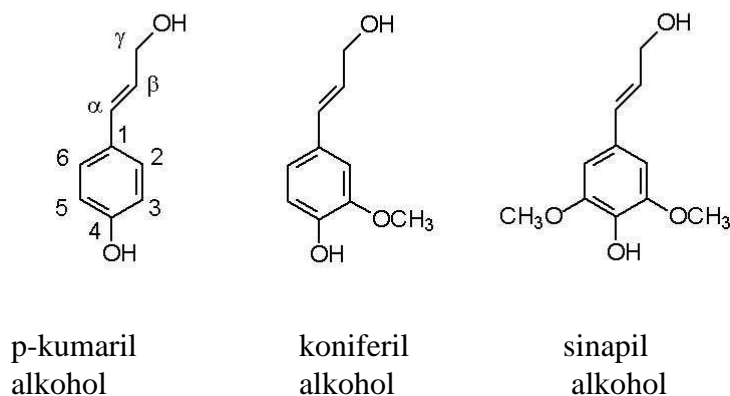
Oklopi različitih rakova i kukaca sadrže 30% **hitina**, polisaharida koji sadrži i dušik, koji je po kemijskom sastavu poli(N-acetilglukozamin). **Pektini** su poliuronske kiseline koje se nalaze u jabukama, dunjama, limunima, narančama i sl. Upotrebljavaju se kao sredstva za želiranje.

4. LIGNIN

Pod imenom lignin podrazumijeva se grupa visokomolekulskih, umreženih, amorfnih spojeva koji se nalaze uglavnom u drvu (25-30%). Molekulsku masu lignina teško je odrediti jer su to polimeri kompleksne strukture, a procesom ekstrakcije iz drva molekulska masa se smanjuje. Strukture lignina su različite, ovisno o izvoru iz kojeg je dobiven. Tipični monomeri, tzv. monolignol monomeri, različitog stupnja metoksilacije tj. sadržaja $-OCH_3$

skupina, prikazani su na slici 14. Pripadaju skupini fenilpropanoida, što znači da na fenolnoj jezgri postoji bočni lanac od 3 C atoma. Najčešće zastupljeni monomer je koniferil alkohol.

U izoliranim ligninima pronađeno je do 5 % jedinica koje sadrže aldehidne ili ketonske skupine i nazivaju se nepotpuni ili modificirani monolignoli. -OH skupine u monomerima, (alkoholne -OH vezane na bočnom lancu ili fenolne -OH skupine vezane za aromatsku jezgru) mogu reagirati međusobno ili s aldehidnim ili ketonskim skupinama. Kad -OH skupine reagiraju međusobno stvara se **eterska** veza. Reakcijom -OH skupine s aldehidnom nastaju **hemiacetali** (poluacetali), a s ketonskom **ketali**. Biosinteza lignina u biljkama počinje od aminokiseline fenilalanina. Pretpostavljena struktura lignina prikazana je na slici 15.



Slika 14 - Najčešći monomeri lignina

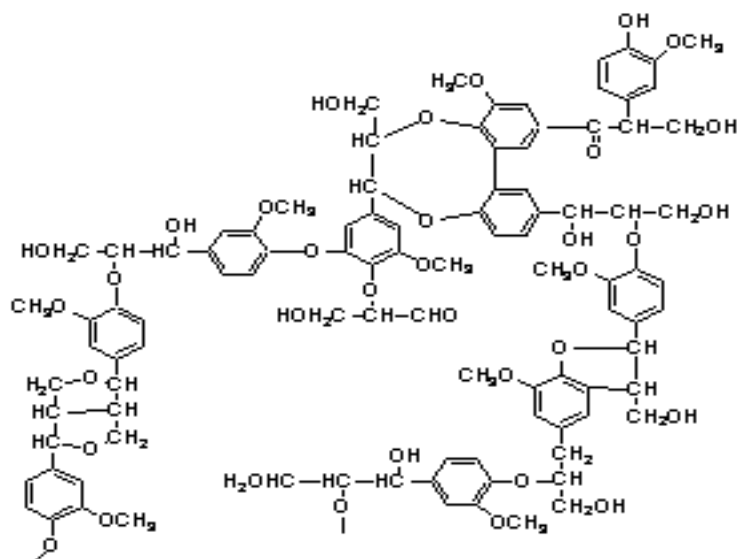
Iz biljne mase lignin se ponekad izolira kao smeđi prah, ali češće kao gumasta smjesa lignina široke raspodjele molekulskih masa.

Lignin je otporan na većinu mikroorganizama i anaerobni procesi uopće ne djeluju na aromatsku jezgru. Aerobna razgradnja je spora. Neki organizmi, posebno gljivice, razvili su potrebne enzime za cijepanje lignina (peroksidaze iz bijelo-crvenih gljivica).

U tehnologiji prerade drva lignin se definira kao dio drvne mase netopljiv u razrijeđenim kiselinama i organskim otapalima. Može se kvalitativno dokazati reakcijom s otopinom anilinhidroklorida pri čemu nastaje žuto obojenje.

Reakcijski produkt lignina i formaldehida može se upotrijebiti kao ljepilo za drvo.

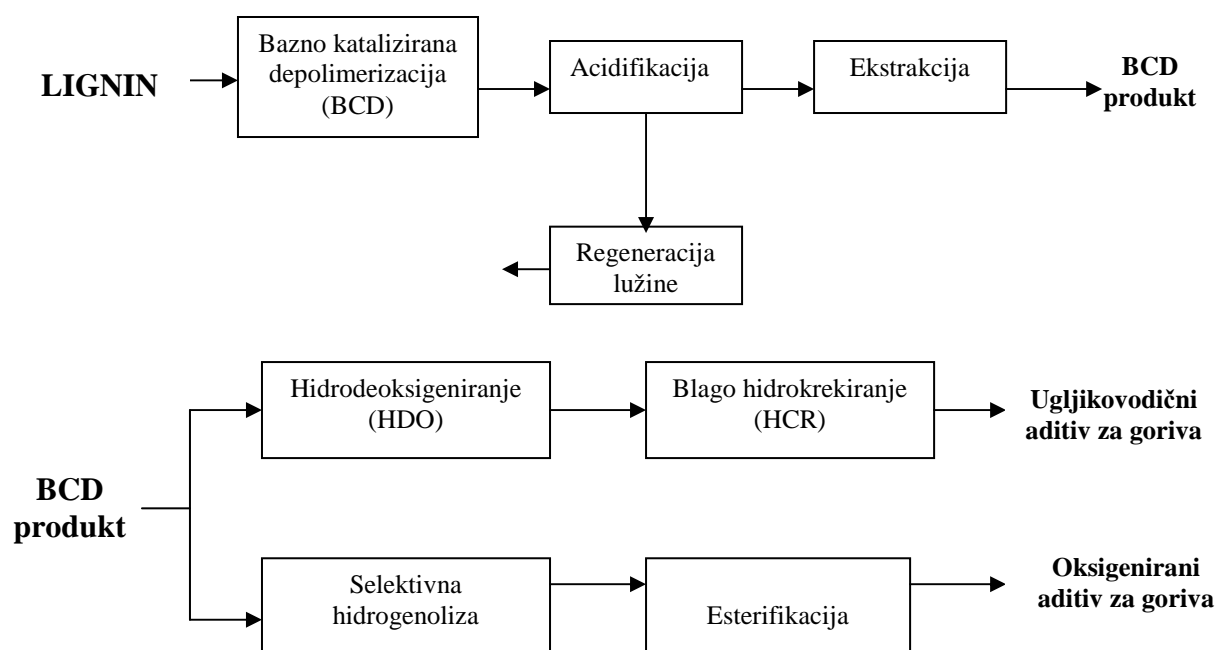
Razgradni produkti lignina služe u manjoj mjeri za sintezu ion-izmjenjivačkih smola te kao komponente lakova i sintetskih smola.



Slika 15 - Segment makromolekule lignina

Pirolizom lignina tijekom sagorijevanja drva ili drvenog ugljena nastaju različiti proizvodi od kojih su karakteristični metoksifenoli. Najznačajniji metoksifenoli su gvajakol i siringol. Oni npr. daju karakterističnu aromu dimljenim prehrambenim proizvodima.

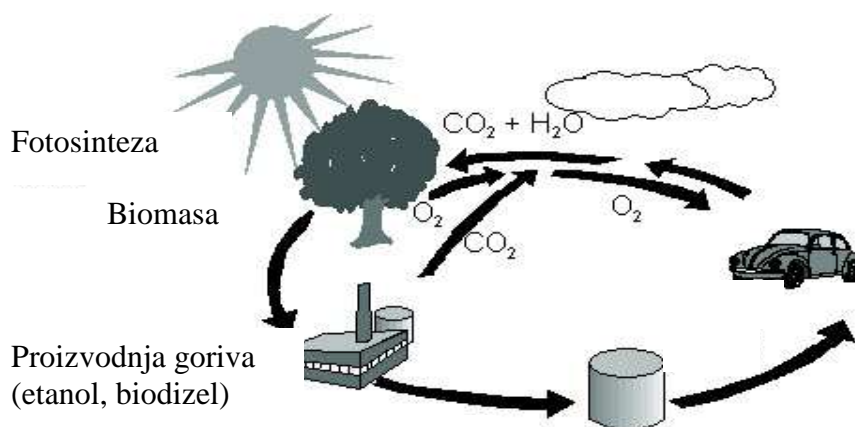
Bazno kataliziranom depolimerizacijom (BCD) lignina moguće je proizvesti aditive za goriva, slika 16, ali istraživanja su još u eksperimentalnoj fazi.



Slika 16 - Procesi pretvorbe lignina u aditive za goriva

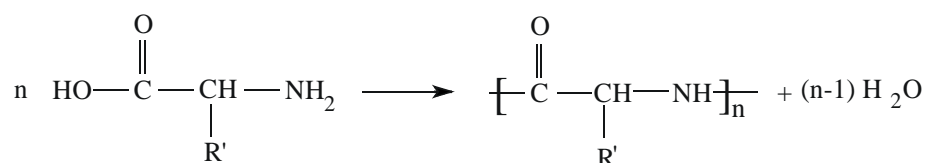
Lignin se otapa u vrućoj lužini i bisulfitu. Sulfonirani lignin ima molekulnu masu između 4000 i 100 000. Može se koristiti u tercijarnoj metodi crpljenja nafte ili kao dodatak pri asfaltiranju.

Nadalje, lignin koji zaostaje u procesu dobivanja različitih proizvoda iz drva može se izravno upotrijebiti kao gorivo i na taj način učiniti procese ekonomičnijim. Općenito, goriva iz biomase značajna su po tome što se, za razliku od fosilnih goriva, prilikom izgaranja ne povećava koncentracija CO₂ u atmosferi. Oslobođeni CO₂ (iz proizvodnje i upotrebe, tj. sagorijevanja biogoriva) pretvara se ponovo procesom fotosinteze u sastojak biomase uzgojem energetskih usjeva koji su nova sirovina za proizvodnju biogoriva. Pretvorba biomase u biogoriva ne zahtijeva energiju iz fosilnih goriva. Kružni tok CO₂ može se slikovito prikazati:



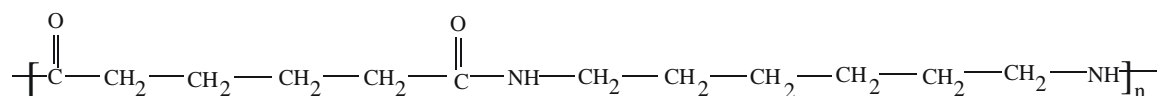
5. PROTEINI

Proteini ili bjelančevine prirodni su poliamidi koji hidrolizom daju različite α-aminokiseline. Osnovni su konstitucijski element životinjskih tkiva. Proteini sadržani u koži, kosi, krvi i predmet su interesa biokemičara. Međutim, neki proteini su važni komercijalni materijali: animalna ljepila, svila, vuna. Poliamidi u prirodi nastaju reakcijom karboksilne i amino- skupine iz α-amino kiselina (amino skupina vezana je na α-ugljikov atom karboksilne kiseline):



R' označava različite skupine karakteristične za svaku aminokiselinu.

Sintetski poliamidi dobivaju se u kemijskim reakcijama di-karboksilnih kiselina i di-amina. Tako se Nylon 6,6 ponavljajuće jedinice:



dobiva se polikondenzacijskom reakcijom adipinske kiseline i heksametilendiamina. Između svake amidne skupine postoji šest CH_2 skupina. Međutim, priroda je mnogo ekonomičnija jer kod prirodnih poliamida postoji samo jedna CH skupina između dviju amidnih skupina.

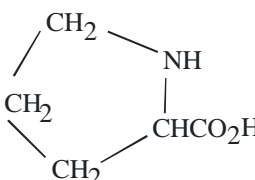
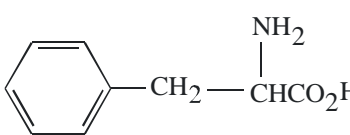
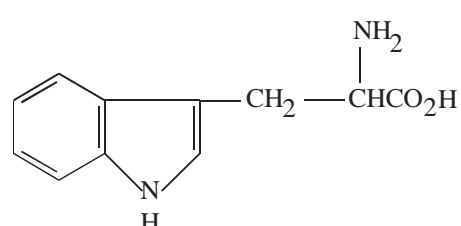
U prirodi svaka ponavljajuća jedinica ima specifičnu i različitu skupinu R . Raznovrsnost tih skupina i njihov poredak u bjelančevinama mogu rezultirati s beskonačno različitih svojstava. Ovakva konfiguracija rezultira i određenim specifičnostima. Prvo, pojedini segmenti molekule su optički aktivni ili *kiralni*. Za takve molekule kaže se da su u zrcalnom odnosu (tj. odnose se kao predmet i njegova slika u zrcalu ili kao lijeva i desna ruka), ne mogu se uzajamno preklopiti te se nazivaju **enantiomerima**. Iz nekog, nama nepoznatog razloga, priroda koristi samo lijevi enantiomer aminokiselina koje se sintetiziraju u biljkama ili životinjama. Činjenica da se u sintezi koristi samo jedan enantiomer omogućava prirodnim polipeptidima stvaranje helikoidne konformacije kao posljedicu stvaranja intramolekulske vodikove veze. Ta konformacija povećava stabilnost bjelančevina, tako da neke bakterije, koje sadrže takve bjelančevine, mogu preživjeti i u kipućoj vodi.

Još jedna zanimljivost: u prirodi se sinteza polipeptida odvija u vodenom mediju, dok se u laboratoriju poliamidi sintetiziraju u otrovnim organskim otapalima. Npr: pauk plete mrežu iz otopine polipeptida u vodi tako da otopinu istiskuje kroz uske otvore i brzo razvlači. Kad se mreža formira i osuši postaje netopljiva u vodi.

U proteinima postoji dvadeset standardnih aminokiselina, tablica 3, uz još pet nestandardnih: cistin, dijodotirozin, tiroksin, hidroksiprolin i hidroksilizin. Izolirane su iz različitih proteina reakcijom hidrolize. Sve aminokiseline osim jedne, glicina odnosno α -aminooctene kiseline, imaju asimetrični ugljikov atom i optički su aktivne, kiralne. Mogu se smatrati derivatima glicina koji se izvode zamjenom jednog od α -vodikovih atoma odgovarajućim skupinama. Prolin je jedina ciklička aminokiselinu.

Neke od njih nazivaju se esencijalnim aminokiselinama (treonin, valin, leucin, izoleucin, lizin, triptofan, metionin i fenilalanin). To znači da ih ljudski organizam ne može sintetizirati, već ih je za potrebe metabolizma nužno unijeti hranom.

Tablica 3 - Aminokiseline nađene u proteinima

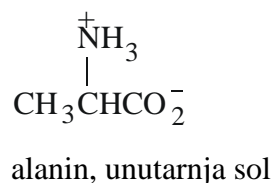
Naziv	Kratika	Struktura	Temp. taljenja ili raspada /°C	Topljivost u vodi pri 25°C/ (g/100 ml)
glicin	Gly(G)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{H} - \text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	233(rasp.)	25
alanin	Ala(A)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	297(rasp.)	17
valin	Val(V)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	315	9
leucin	Leu(L)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2 - \text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	337	2
izoleucin	Ile(I)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} - \text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	284	4
prolin	Pro(P)		220	162
fenilalanin	Phe(F)		283	3
triptofan	Trp(W)		289	1
metionin	Met(M)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2 - \text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	283	3

Tablica 3. (nastavak)

serin	Ser(S)	$\text{HOCH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CO}_2\text{H}$	228	5
treonin	Thr(T)	$\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CO}_2\text{H}$	257	jako
cistein	Cys(C)	$\text{HSCH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CO}_2\text{H}$	-	jako
tirozin	Tyr(Y)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CO}_2\text{H}$	344	0,04
asparagin	Asp(D)	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CO}_2\text{H}$	236	2,4
glutamin	Gln(Q)	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CO}_2\text{H}$	186	3,6
asparaginska kiselina	Asp(D)	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CO}_2\text{H}$	269	0,4
glutaminska kiselina	Glu(E)	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CO}_2\text{H}$	247	0,7
lizin	Lys(K)	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CO}_2\text{H}$	255	jako
argininin	Arg(R)	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}}{\parallel}\text{C}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CO}_2\text{H}$	230 (rasp.)	15
histidin	His(H)	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CO}_2\text{H}$	287	0,4

Iz tablice 3 također se može vidjeti da svaka aminokiselina ima različitu R' skupinu. Važna značajka aminokiselina je njihov **amfoterni** karakter, što znači da mogu djelovati i kao kiseline i kao baze, ovisno o relativnom broju amino i karboksilnih skupina.

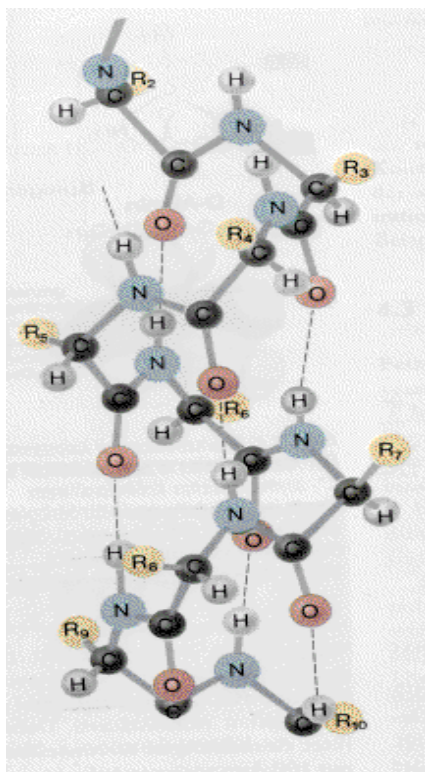
Aminokiseline ustvari postoje u obliku unutarnjih soli, zwitteriona:



Moguće su različite i brojne kombinacije aminokiselina tako da su proteini veoma složene makromolekule. **Jednostavni proteini** sadrže samo aminokiseline. **Konjugirani proteini** uz osnovni lanac aminokiselina sadrže i druge komponente koje se zovu **prostetičke skupine** (npr. fosfatne skupine).

Poredak ili sekvence amino kiselina u proteinima nazivaju se *primarnom strukturom*. Amidna veza u biokemiji naziva se *peptidna veza* ili *peptidna skupina*. Dipeptid tako sadrži dvije aminokiseline, tripeptid tri itd., a polipeptid označava protein, iako se taj naziv uobičajeno upotrebljava za niskomolekulske frakcije (<10 000). Većina proteina su monodisperzni materijali, za razliku od polisaharida koji su uglavnom polidisperzni.

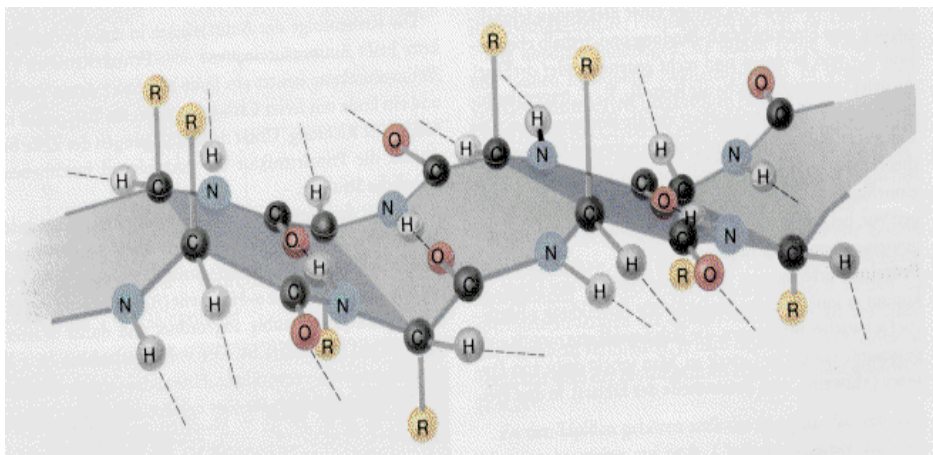
Prostorni razmještaj ili konformacije proteina nazivaju se *sekundarnom strukturom*. Istraživanja su pokazala da vlaknasti proteini mogu postojati u konformaciji **α -uzvojnice (heliksa)**, prikazane na slici 17, **β -naborane plohe** (slika 18) ili **statističkog klupka**.



Slika 17 - Konformacija α -uzvojnice u proteinima

Helikoidna konformacija, α -uzvojnica ili α -heliks, formira se jer je omogućeno da vodik iz amino skupine i karbonilni kisik tvore jake intramolekulske vodikove veze što stvara dovoljno prostora za veće supstituente u amino kiselinama i tako stabilizira strukturu.

Ako su supstituenti u aminokiselinama mali, kao u fibroinu, tada se polipeptidni lanci slažu jedan do drugog i tvore pločaste strukture. Kako bi nastala vodikova veza između paralelnih lanaca, lanci se nastoje kontrahirati i tvore naborane plohe. Ova konfiguracija naziva se β -poredak, a može biti paralelan i antiparalelan (slika 18).



Slika 18 - Antiparalelni β -poredak ili naborana konformacija proteina

Cjelokupna, trodimenzijska slika proteinske strukture naziva se *tercijarna struktura*. Poremećaj tercijarne strukture proteina naziva se *denaturiranje*, a može biti izazvan zagrijavanjem, promjenom pH ili mehaničkim postupkom. Kuhanje hrane je svakodnevni denaturacijski postupak.

Postoji, naravno, veza između primarne strukture proteina, odnosno vrste amino kiselina i sekundarne strukture. Sadržaj helikoidnih struktura obrnuto je proporcionalan sadržaju serina, treonina, valina, cisteina i prolina u molekuli. Obrnuto, valin, izoleucin, serin, cistein i treonin ne tvore helikoidne strukture. Prolin, zbog specifične konfiguracije, ruši strukturu heliksa, jer se nastajanjem peptidne veze s prolinom uklanjaju amidni vodikovi atomi te nije moguća vodikova veza. Proteini koji sadrže mali udjel polarnih i nepolarne aminokiseline stvaraju agregate (nakupine molekula).

Proteini hidroliziraju u razrijeđenim kiselinama, a smjesa aminokiseline može se odijeliti i identificirati kromatografijom na papiru. Ninhidrin s aminokiselinama daje karakteristično obojenje koje se na taj način određuju kolorimetrijski. Ovu tehniku razvili su Martin i Synge, dobitnici Nobelove nagrade za kemiju 1952. godine.

5.1. PROTEINSKA VLAKNA

S obzirom na oblik proteini se mogu podijeliti u dvije skupine: globularni proteini i vlaknasti proteini. Globularni proteini povezani su jakim intramolekulskim vodikovim vezama u kuglaste ili eliptične forme (enzimi, hormoni, albumin iz jaja, hemoglobin). Njihove intermolekulske sile su slabe, topljivi su u vodi i razrijeđenim otopinama soli. U vodenim otopinama teže stvaranju takvih oblika gdje se nepolarne molekule nalaze unutar strukture (hidrofobni džep), a polarne su orijentirane prema vodi.

Vlaknasti proteini su dugačke molekule koje čine strukturu životinjskih tkiva. Ovoj skupini pripadaju **fibroin** (svila), **keratin** (vuna, kosa, nokti, rogovi, perje), **kolagen** (koža) i **miozin** (mišići).

5.1.1. Svila

Svila, ili preciznije, prirodna svila, dobije se kada ličinke nekih kukaca, najčešće dudova svilca, pletu čahure koje su im potrebne pri transformaciji u leptire, a sastoji se od 78% svilenog **fibroina** i 22% svilenog ljepila (sericina). Struktura molekula svile neuobičajena je za polipeptide, jer sadrži veliki udio nesupstituirane aminokiseline, glicina, tablica 4. Glicinski segmenti stvaraju ravne, glatke, istegnute lance, koji se mogu vrlo gusto «slagati». Posljedica je kristalična struktura svile, koja svili daje čvrstoću i malu fleksibilnost. Kristalični dio fibroina je heksapeptid $(-\text{Gly-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-})_n$. Polipeptid je složen u antiparalelne β -naborane plohe, što omogućava višestruke vodikove veze okomite na peptidne lance. Dakle, u kristaličnim segmentima svilenog fibroina postoje tri tipa veza: kovalentne veze u prvoj dimenziji, vodikova veza u drugoj dimenziji i hidrofobni agregati u trećoj dimenziji.

Ovisno o vrsti aminokiselina, odnosno o vrsti svilene bube, mijenja se stupanj kristaličnosti fibroina, tablica 5.

Da bi se dobila svila ličinke se ubiju parom ili vrućim zrakom. Uranjanjem čahura u vodu svileno ljepilo omekšava. Rotirajuće četkice hvataju kraj svilene niti i namotavaju 4...10 niti zajedno. Od 3000...4000 m niti po čahuri, samo oko 90 m ostane neoštećeno i iskoristivo. Niti svile omekšavaju se umakanjem u ulje, a zatim peru od sericina sapunima sa što manjim sadržajem alkalija. Ovim postupcima svila izgubi na težini oko 25%, pa se mora pojačavati (punjenje). Punjenje se provodi tretiranjem vlakana vodenim otopinama SnCl_4 i Na_2HPO_4 , koje na vlaknu daju Sn-fosfat. Sn-Fosfat se pomoću Na-silikata prevodi u Sn-silikat.

Ovaj način obrade svile poboljšava mekoću na dodir i sjaj. Tretiranje taninom provodi se samo u slučaju ako će se svila naknadno bojati u crno.

Uobičajeni sadržaj vlage u svili je oko 11%, a sposobnost upijanja vlage je do 30%. Svila se također odlikuje velikom sposobnošću bubrenja pri čemu se presjek vlakana povećava 30...40%. Zbog izraženog kiselog karaktera ima afinitet prema baznim bojilima. Pošto nema disulfidne mostove ne napadaju je moljci.

Tablica 4 - Sadržaj aminokiselina u prirodnim vlaknima

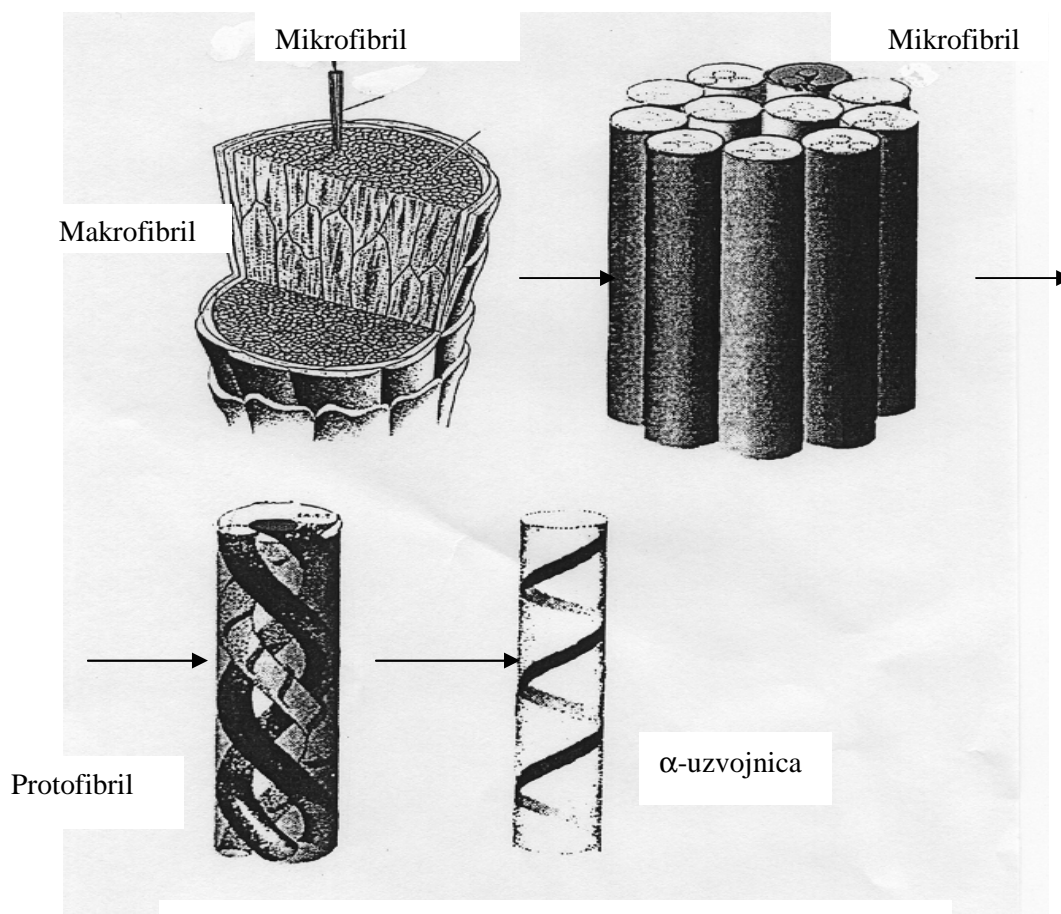
Aminokiselina	Sastav / mmolkg ⁻¹		
	Merino vuna	Svileni fibroin	Govedi kolagen
Glicin	693	5700	3740
Alanin	415	3740	1170
Valin	427	281	212
Leucin	579	68	279
Izoleucin	236	84	123
Fenilalanin	206	81	152
Serin	856	1542	423
Treonin	554	115	189
Tirozin	353	660	52
Triptofan	103	21	-
Lizin	192	42	279
Arginin	603	60	535
Histidin	58	23	51
Hidroksilizin	U tragovima	-	76
Asparaginska kis.	503	166	5
Glutaminska kis.	1012	130	8
Metionin	40	10	74
Cistin	470	14	-
Cistein	30	-	-
Lantionin	~10	-	-
Prolin	-	-	1460
Hidroksiprolin	-	-	1014
Amidni dušik	650	160	-

Tablica 5 - Svojstva svilenog fibroina ovisno o vrsti svilene bube

Vrsta svilene bube	Kristaličnost /~ %	Produljenje u točki pucanja /%
<i>Anaphe moloneyi</i>	95	12,5
<i>Bombix mori</i>	60	24
<i>Antherea mylitta</i>	30	Teče te se produljuje do 35%

5.1.2. Vuna

Vuna je sastavljena od vlaknastog proteina **keratina**. Peptidni lanac sadrži skoro sve aminokiseline, s težim bočnim lancima. Zato peptidni lanci ne mogu stvarati naborane plohe, već isključivo α -uzvojnice (α - heliksa). Ovi helikoidni peptidi povezani su u skupine od tri lanca i tvore protofibrile. Jedanaest protofibrila tvore mikrofibril u kojem devet protofibrila okružuje dva. U prostoru između protofibrila u mikrofibrilu nalazi se proteinska matrica s visokim udjelom sumpora (6%). Više mikrofibrila tvori jedan makrofibril poput vlakana u konopcu, slika 19. (*Fibrili* općenito označavaju strukture u obliku niti.)



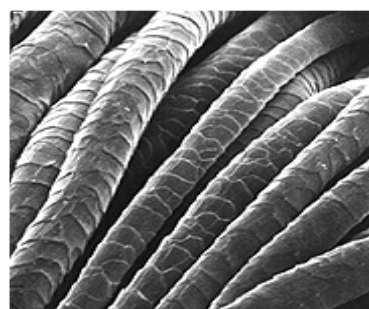
Slika 19 - Shema vunenog vlakna

Ovojnica se sastoji od dva dijela neznatno različitih svojstava: orto- i para-ovojnice, što vunenom vlaknu daje svojstvo uvijanja (kovrčanja), slika 20. Vlakno obavija vanjski sloj sitnih preklapajućih ljuskica, 400-800 po cm, slika 21.

Proteinski lanci formirani u predkeratinskoj zoni topljivi su u vodenoj otopini uree. Kad dlaka izbiye na površinu, -SH skupine u keratinu oksidiraju u S-S mostove (keratinizacija), koji se djelomično nalaze između protofibrila, čime vunena vlakna postaju netopljiva. Relativni udio tih disulfidnih mostova nije poznat, ali se zna da ova umreženja čine vunu netopljivom. Helikoidna struktura vlakana i njegovih dijelova rezultira žilavim i elastičnim ponašanjem. Spiralna forma fibrila omogućava da se vlakna omataju zajedno. Čak i slabo upredene niti su jake što omogućava proizvodnju tkanja koja zadržavaju zrak kao toplinsku izolaciju.



Slika 20 - Orto- i para-ovojnica
vunog vlakna



(a)



(b)

Slika 21 - SEM snimka vunog vlakna;
a) neoštećenog, (b) oštećenog: uočavaju
se makrofibrile

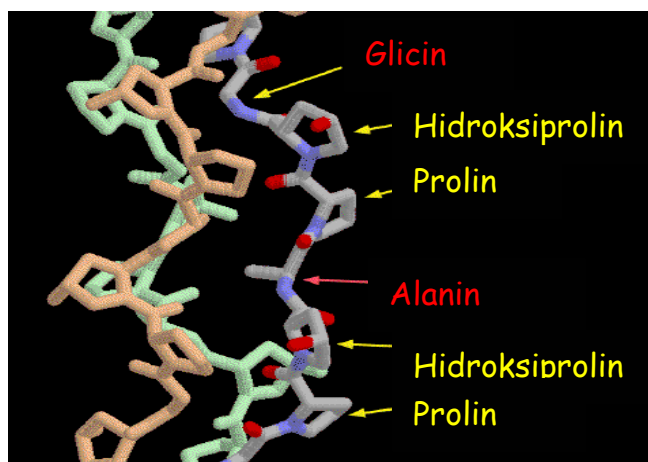
Zbog svoje heterogene strukture vunena vlakna su veoma porozna i reagiraju na promjenu vlažnosti. Vuna može apsorbirati vlagu u iznosu od oko 1/3 vlastite mase, za razliku od sintetičkih vlakana koja apsorbiraju samo 2...3% vlage. Osim toga vuna ima svojstvo da se u vlažnoj i toploj sredini steže što prouzrokuje teškoće pri pranju. Kada se vuna u tim uvjetima

prede u vlakna za tkanine, ona se istežu i sušenjem zadrže taj oblik. Međutim, prilikom ponovnog namakanja voda narušava vodikove veze, vlakna se skvrče i poprimaju izvornu α -keratinsku konformaciju.

Ta pojava sprječava se miješanjem vune sa sintetičkim vlaknima, pa se dobiju tkanine koje se ne skupljaju pri pranju.

5.1.3. Kolagen

Riječ kolagen grčkog je podrijetla i znači «stvaranje ljepila». Kolagen je vlaknasti protein koji tvori 75% ljudskog tijela: kože, ligamenata, kostiju i drugih vezivnih tkiva. Sastoji se uglavnom od prolina, glicina i hidroksiprolina. Tri povezana peptidna lanca tvore trostruki heliks, tzv. **protofibril** ili **tropokolagen**, slika 22. Polipeptidni lanac tropokolagena posjeduje alternirajuća polarna i nepolarna područja. Nepolarna područja sadrže neutralne aminokiseline i bogata su prolinom i hidroksiprolinom. Hidroksiprolin, važan za stabilnost kolagena, stvara se modificiranjem prolina nakon što se stvori polipeptidni lanac. Reakcija zahtijeva vitamin C (askorbinsku kiselinu) koji potpomaže adiciju kisika. Stoga, ako se u organizam ne unosi dovoljno vitamina C, zaustavlja se stvaranje novog kolagena u vezivnim tkivima, što uzrokuje različita oštećenja (npr. sporo zarastanje rana ili čak stvaranje novih).



Slika 22 - Struktura kolagena prema Protein Data Bank (D.S. Goodsell)

Do danas je poznato 19 vrsta kolagena i nekoliko manjih molekula koje izgledaju kao rezervni dijelovi kolagena. Primarna su 4 tipa kolagena.

Tip I: osnovni sastojak kože, kostiju, tetiva i dominantan oblik u starim ožiljcima.

Tip II: osnovni sastojak hrskavice.

Tip III: najzastupljeniji u tkivu embrija, a kod odraslih u krvnim žilama i probavnim organima.

Tip IV: pronađen isključivo u osnovnim staničnim membranama.

Kolageni različitih tipova razlikuju se samo na krajevima makromolekule, dok je ostatak isti. Izgleda kao da je priroda stvorila specifične ruke čiji se vrhovi prstiju spajaju sa krajevima molekula u određenim stanicama i tako ih povezuju. Čvrstoća kolagena veća je od čvrstoće čelika. Njegova struktura je takva da je ne oštećuju različiti enzimi koji cirkuliraju tijelom, osim «*kolagenaze*» koja ga može cijepati u manje fragmente. Osim vezivne uloge, kolagen kontrolira oblik stanica te migraciju i sintezu brojnih proteina.

Zagrijavanjem kolagena uništava se njegova struktura; trostruki heliks se odvija i lanci se razdvajaju. Kada se ta denaturirana masa ohladi, upije svu vodu u okolini, poput spužve, te stvara želatinu.

Makromolekule kolagena mogu se međusobno umrežavati kemijskim ili fizikalnim vezama (proces koji se primjenjuje pri štavljenju kože). Reakcijom s aldehydima nastaju kovalentne veze među lancima, a s krom-kompleksima nastaju koordinacijske veze.

Životinjski kolagen uglavnom se upotrebljava u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji te estetskoj kirurgiji.

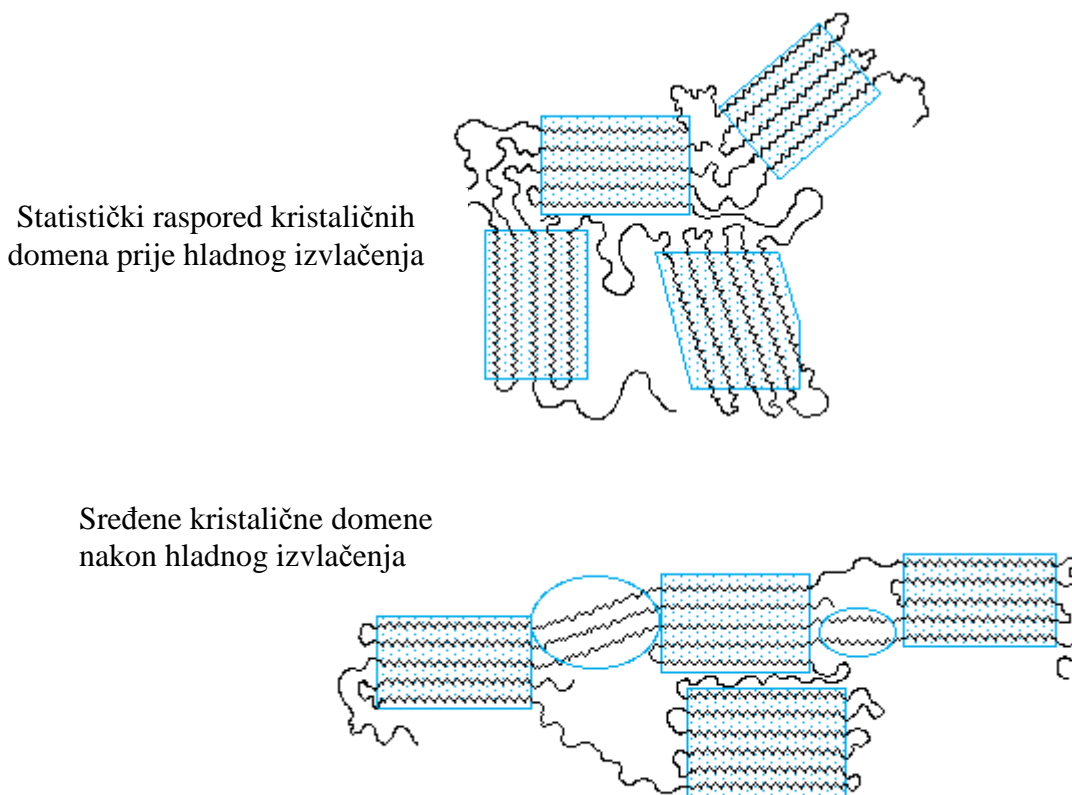
5.1.4. Svojstva prirodnih vlakana

Na temelju opisanih karakteristika pojedinih vlakana može se zaključiti da makromolekule koje izgrađuju prirodna (a i sintetska) vlakna moraju biti razmjerno dugačke, najmanje 100 nm. Toj duljini obično odgovara prosječna relativna molekulska masa 10 000 i više.

Važno svojstvo vlakana je **finoća vlakna** i teorijski predstavlja mjeru za površinu poprečnog presjeka vlakna. Što je površina poprečnog presjeka manja, vlakno je tanje i finije. Međutim, vlakna obično imaju vrlo mali poprečni presjek koji je teško izmjeriti te se kao mjera za finoću vlakna uzima **duljinska masa (T_t)** tj. masa određene duljine vlakna. Jedinica za duljinsku masu je **tex** i predstavlja masu vlakna duljine 1 000 m ($x \text{ tex} = x \text{ g}/1000 \text{ m}$). Za vlakno finoće 2 texa to znači da 1 000 m vlakna ima masu 2 g. Za finija vlakna u uporabi je deset puta manja jedinica **dtex** (deciteks) i označava masu vlakna u gramima duljine 10 000 m. Često se za finoću vlakna koristi i starija jedinica **denier** (oznaka **den**) koja označava masu vlakna duljine 9 000 m. Poželjno je da vlakna po duljini imaju veliku čvrstoću na istezanje, jer je time uvjetovana čvrstoća konačnog proizvoda. Čvrstoća na istezanje rezultat je

sređenosti molekula i stupnja strukturne simetrije. Da bi se razvile razmjerno jake intermolekulske sile polimerni lanci moraju biti dovoljno blizu. Međutim, ako su te sile prejake, polimer postaje kristaličan i krut i ne može se primijeniti kao vlakno. Najjača vlakna su oko 50% kristalična .

Da bi se poboljšala čvrstoća vlakana vlakna se podvrgavaju procesu **hladnog istezanja**. Pri određenoj temperaturi vlakna se djelovanjem sile izvlače i na taj način se isprepleteni polimerni lanci u određenoj mjeri orijentiraju. Nastaju statistički orijentirane kristalične domene, ali i bolje sredene amorfne domene, slika 23. U ovom slučaju fizikalno orijentirana morfologija je stabilna i zadržava se u konačnom proizvodu (nepovratna, ireverzibilna deformacija).



Slika 23 - Usporedba polimernih lanaca prije i poslije hladnog izvlačenja

Čvrstoća vlakana mjeri se dinamometrom (kidalicom), pri čemu se određuje sila pri kojoj se vlakno određene duljinske mase prekida (**prekidna čvrstoća**). Jedinica za prekidnu čvrstoću vlakna je cN/tex odnosno cN/dtex (cN = stoti dio *njutna*, *centinjutn*). Za izradu upotrebnih tvorevina vlakno mora imati prekidnu čvrstoću najmanje 2,5 cN/dtex. Prekidna čvrstoća nekih vlakana prikazana je u tablici 6.

Tablica 6 - Prekidna čvrstoća prirodnih vlakana

Vlakno	Prekidna čvrstoća/cN/dtex
Pamučno (sirovo)	3,0 - 4,9
Laneno	2,6 - 7,7
Konopljino	5,8 - 6,8
Juteno	3,0 - 5,8
Vuna	1,0 - 1,7
Svila	2,4 - 5,2

Toplinska vodljivost i temperatura razgradnje najvažnijih prirodnih vlakana prikazane su u tablici 7. Toplinska vodljivost izražava se količinom topline u kJ u minuti koju provede sloj materijala debeo 0,5 mm pri 20°C.

Tablica 7 - Neka toplinska svojstva prirodnih vlakana

Vlakno	Topl. vodlj./kJmin⁻¹	Temp. razgradnje/°C
Pamuk	0,255	150
Viskozni rejon	0,251	190
Vuna	0,197	135
Svila	0,180	150

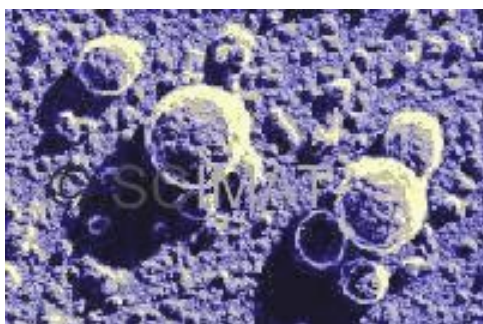
Vlakna, između ostalog, moraju imati svojstvo da dobro prihvaćaju bojila. Nakon bojenja svojstva vlakna ne smiju se značajnije izmijeniti. Bojila se na vlakno vežu fizikalnim (vodikove veze, dipolno privlačenje) ili kemijskim vezama. Kisela, bazna i supstantivna bojila vežu se na vlakno fizikalnim silama i slabih su mokrih postojanosti (postojanost pri pranju). Reaktivna bojila imaju reaktivnu atomsku skupinu koja se veže s hidroksilnim skupinama celuloznog ili amino-skupinama proteinskog vlakna i daje obojenost visoke postojanosti.

Prirodna vlakna mogu se međusobno razlikovati po brzini i načinu gorenja, mirisu i ostatku nakon gorenja. Celulozna vlakna gore brzo te nastavljaju gorjeti i nakon što se izvade iz plamena. Pri tom se osjeća miris izgorjelog papira i ostaje rahli, pepeljasti ostatak.

Proteinska vlakna (vuna i svila) gore polagano i nakon izdvajanja iz plamena prestaju gorjeti. Osjeća se miris izgorjele kose ili perja, a ostatak je porozan i lako se drobi među prstima.

5.2. Kazein

Kazein je fosfoprotein (znači: konjugirani protein) sadržan u mlijeku do 3% u obliku kalcijeve soli. Predstavlja 80% svih mliječnih proteina i sastavljen je od 21 različite aminokiseline. Međutim, ponaša se drugačije od ostalih proteina. Slabo je topljiv pri pH=4,6 (izoelektrična točka) i izrazito je fleksibilan jer molekule ne stvaraju kristaličnu strukturu. Konformacija kazeina podsjeća na denaturirane globularne proteine. Nepostojanje tercijarne strukture povećava otpornost prema toplinskom denaturiranju, jer ne postoji struktura koja bi se mogla narušiti. Kazein u mlijeku postoji u specifičnoj strukturi kazeinskih micela, slika 24.

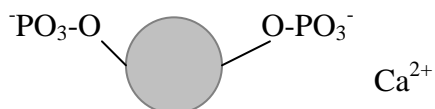


Slika 24 - SEM snimka micela kazeina

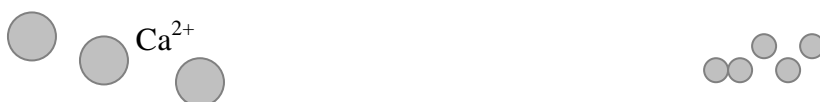
5.2.1. Struktura micela kazeina

Za strukturu micela kazeina važne su fosfatne skupine konjugiranih aminokiselina (fosfoserina) jer je veza kalcija i pojedinačnih molekula kazeina proporcionalna sadržaju fosfata.

Postoje 4 različita tipa kazeina: α S1, α S2, β i κ , a razlikuju se po sadržaju hidrofobnih i hidrofilnih domena. Zahvaljujući hidrofobnim interakcijama nastaju sub-micele na čijoj se površini nalaze nabijene fosfatne skupine:



Kompleksiranjem s kalcijem stvaraju se micele koje imaju tzv. grozdastu strukturu:





Veličina micela određena je sadržajem κ -kazeina, koji ne veže Ca^{2+} ; njegova hidrofilna priroda onemogućava faznu separaciju kazeina, već omogućava njegovu disperziju u mlijeku. Sferične čestice «plutaju» u mlijeku i raspršuju svjetlo, što mlijeko čini bijelim. Modificiranjem κ -kazeina, micle stvaraju agregate i formiraju zgrušani gel. Snižavanjem pH mijenja se naboj κ -kazeina i nastaje jogurt. Sir nastaje uklanjanjem κ -kazeina s površine micela djelovanjem enzima *protease* (sirište) pri čemu dolazi do fazne separacije.

Kazein se u laboratoriju dobiva precipitacijom kiselinom (najčešće octenom) iz obranog mlijeka. Dodavanjem kiseline nastaje topljivi Ca-acetat i netopljivi fosfoprotein. Precipitacija je potpunija ako je otopina topla. Nakon izdvajanja kazeina ostaje žućkasta otopina koja se naziva *surutka*.

Soli kazeina nazivaju se **kazeinati**. Dobivaju se otapanjem kiselog kazeina u odgovarajućoj lužini. Sušenjem nastaje produkt topljiv u vodi. Amonijev kazeinat upotrebljava se u pekarstvu; kalcijev kazeinat dodaje se različitim sirevima, pićima i smrznutim slasticama; kalijev kazeinat dodaje se sladoledu i voćnim sokovima; natrijev kazeinat služi kao emulgator u prehrambenoj industriji.

Mješavina kazeina i formaldehida patentirana je 1899. i predstavlja jedan od prvih sintetskih polimernih materijala nazvan **galalit**. Upotrebljavao se za izradu niskonaponskih električnih prekidača, za izradu nakita, naliv-pera i dugmadi. Moderni polimerni materijali postupno su zamijenili galalit koji se danas koristi isključivo za izradu specijalne dugmadi. Kazein ima primjenu u kozmetici, industriji ljepila, bojila, tinte i tekstila. Kazeinska ljepila pored kazeina sadrže omekšavalo (npr. glicerol) i dodatak protiv kvarenja koje nastaje djelovanjem različitih gljivica. Ne treba posebno naglašavati da se ubrajaju u ekološka ljepila. Služe npr. za lijepljenje papirnatih etiketa na staklenu i plastičnu ambalažu.

Pretpostavlja se da kazein može služiti i u prevenciji karijesa. Karijes nastaje zbog nedostatka kalcijevog fosfata uzrokovanog djelovanjem bakterija u usnoj šupljini. Fosfopeptidi kazeina mogli bi nadomjestiti kalcijev fosfat i na taj način pomoći u obnovi zubi.

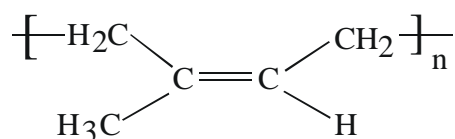
6. KAUČUK

Kako bi se izbjegle nedoumice, na početku je nužno definirati što se podrazumijeva pod kaučukom, a što pod gumom. Nazivlje u literaturi je različito. U daljnjem tekstu pod nazivom **kaučuk** podrazumijeva se polimer poli(izopren), bilo prirodni ili sintetski. **Guma** je materijal koji se dobije preradom prirodnog ili sintetskog kaučuka, drugih elastomera i pored osnovnog polimera sadrži različite dodatke.

6.1. Prirodni kaučuk

Prirodni poli(izopren) ili prirodni kaučuk, jedan od najvažnijih biološki neaktivnih prirodnih polimera, upotrebljavali su ga Maje u Centralnoj i Južnoj Americi prije 12. stoljeća. U Europu ga je donio Columbo, ali sve do 19. stoljeća (otkrića vulkanizacije) nije služio ničemu osim za brisanje olovke.

Poli(izopren), slika 25, u prirodi postoji u dvije konfiguracije: cis-1,4-poli(izopren) (*prirodni kaučuk*) i trans-1,4-poli(izopren) (*gutaperka, balata*).



Slika 25 - Strukturna formula ponavljajuće jedinice poli(izoprena)

cis-1,4-poli(izopren) dobiva se iz drva vrste *Hevea brasiliensis* (*kaučukovac*) koje raste u Srednjoj i Južnoj Americi, a trans-1,4-poli(izopren) iz vrste *Plaquium gutta* i *Mimusops balata*, koji se uzgajaju na plantažama Jave i Malaje. Zarezivanjem kore drveća počinje teći lateks koji se skuplja u posude, slika 26.

Hevea daje lateks koji sadrži oko 35% poli(izoprena) i 5% krutih tvari kao što su proteini, lipidi i anorganske soli, a ostatak je voda. Poli(izopren) se sastoji od 98% *cis*-1,4 jedinica, 1% *trans*-1,4 jedinica, 1% *trans*-3,4 jedinica strukture glava-rep.

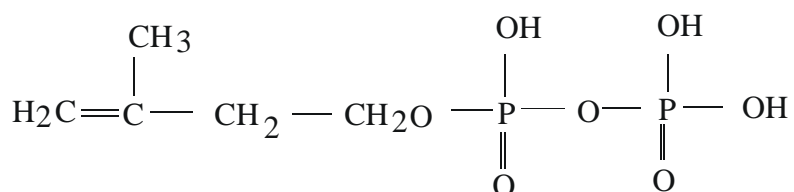
Molekulska masa prirodnih poli(izoprena) je između 200 000 i 500 000. Prije transporta lateks se stabilizira protiv djelovanja mikroorganizama dodatkom 5-7 g amonijaka/L.



Slika 26 - Sakupljanje lateksa kaučuka

Koncentriranje lateksa provodi se zagrijavanjem u prisustvu lužine i dodatkom zaštitnih koloida. Na taj način smanjuje se udio vode i povećava sadržaj krute tvari na oko 75%. Međutim, znatne količine kaučuka koaguliraju se dodatkom 1% octene ili 0,5% mravlje kiseline. Prirodni kaučuk sadrži masne kiseline, koje djeluju kao stabilizatori, i proteine koji ubrzavaju vulkanizaciju. Nasuprot tome, sintetskom kaučuku treba dodati stabilizatore i amine.

Kaučuk u prirodi ne nastaje polimerizacijom izoprena, nego enzimatskom polimerizacijom **izopentenilpirofosfata** (koji nastaje složenim reakcijama počevši od tioestera octene kiseline i koenzima –A):



Neke fizikalne konstante prirodnog kaučuka prikazane su u tablici 8.

Tablica 8 - Fizikalne karakteristike prirodnog kaučuka

Svojstvo	Vrijednost
Gustoća /gcm ⁻³	0,913
Volumni koef. ekspanzije /K ⁻¹	670 x 10 ⁻⁶
Staklište /°C	-72
Ravnotežna temp. taljenja /°C	28-39
Toplina taljenja /kJkg ⁻¹	64

Nevulkanizirani kaučuk podliježe tipičnim reakcijama za olefine: hidriranju, kloriranju, hidrohalogeniranju, epoksiranju, ozonolizi.

6.1.1. Derivati prirodnog kaučuka

Zagrijavanjem prirodnog kaučuka iznad 250°C u prisustvu proton donora (fenol) snižava se molekulska masa s oko 300 000 na 3 000 do 10 000 uz istovremenu ciklizaciju. Ovisno o uvjetima i doseg reakcije nastaju mono-, di- i tricikličke strukture odvojene CH₂ skupinama ili pak necikličke izoprenske jedinice.

Tijekom ciklizacije gubi se 50 do 90% izvornih dvostrukih veza. Ciklički kaučuk ima staklište oko 90°C i svojstva poput vulkanizirane gume ili gutaperke. Upotrebljava se za printerske boje, lakove i ljepila.

Kloriranjem prirodnog kaučuka dobije se klorirani kaučuk koji sadrži oko 65% klora. Očito je da istodobno s adicijom klora na dvostruke veze (51% Cl, teorijski max.) dolazi i do supstitucije. Klorirani kaučuk otporan je na djelovanje alkalija, a njegova otopina upotrebljava se za lijepljenje elastomera i metala.

6.2. Procesi prerade kaučuka

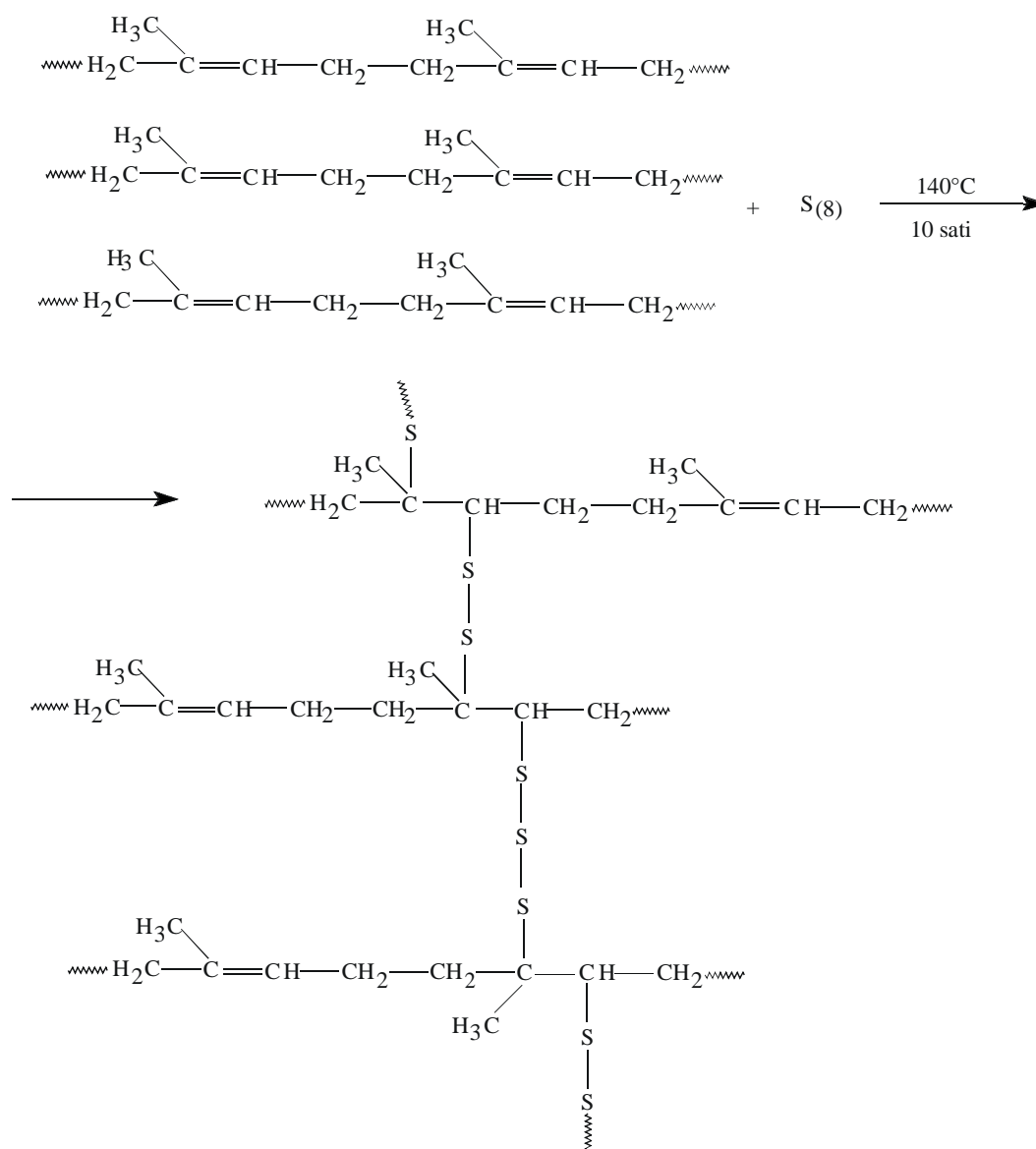
6.2.1. Mastikacija

Sirovi prirodni kaučuk zbog određenog sadržaja gela nepotpuno je topljiv u otapalima i ima molekulnu masu nekoliko puta veću nego sintetski kaučuk. Zbog toga je neprikladan za preradu te je neophodno prethodno cijepanje makromolekulnih lanaca ili mastikacija materijala. Mastikacija je proces mehaničke i termooksidacijske razgradnje lanaca poli(izoprena) u lance manje molekulske mase. Tijekom procesa nastaju makroradikali čija se međusobna reakcija sprječava dodavanjem agensa za prijenos rasta lanca, koji se nazivaju *peptizeri*. Na taj način dobije se materijal niže viskoznosti, podesniji za preradu, koji lakše prihvaća različite dodatke (punila, antioksidanse). Ovaj proces prvi je proveo T. Hancock 1820. godine u stroju s nazubljenim valjcima i nekoliko godina čuvao tu tajnu. Danas se proces provodi u zatvorenom Banbury mikseru s rotirajućim noževima ili na otvorenim dvovaljcima gdje se materijal istovremeno miješa i gnječi.

6.2.2. Vulkanizacija

Bez obzira na mastikaciju prirodni kaučuk je termoplastičan materijal tj. pri višim temperaturama mekan i ljepljiv, a pri nižim temperaturama tvrd i krt materijal. Od 1831. na dalje Amerikanac C. Goodyear tražio je način na koji bi poboljšao uporabna svojstva kaučuka. Sasvim slučajno 1839. godine otkrio je da smjesa kaučuka i sumpora nakon zagrijavanja više nije ljepljiva, ali ni krta pri nižim temperaturama. Prema Vulkanu, rimskom bogu vatre i kovača proces je nazvao vulkanizacijom. Taj svoj pronalazak patentirao je 1844. godine (US patent 3644).

U procesu vulkanizacije pomoću sumpora stvaraju se jaka kemijska umreženja (do 5%) između polimernih lanaca kaučuka uz otvaranje nekih dvostrukih veza, slika 27.



Slika 27 - Vulkanizacija kaučuka

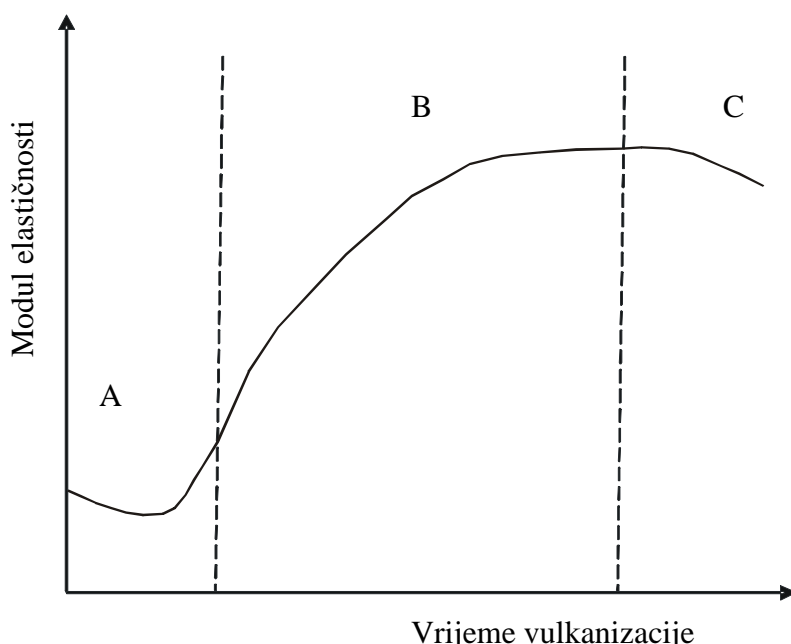
Kaučuk tada poprima elastomerna svojstva, a vlačna čvrstoća je i do deset puta veća u odnosu na nevulkanizirani kaučuk. Da bi se vulkanizacija ubrzala dodaju se različiti ubrzivači, poput merkaptobenzotiazola, tiokarbamata, cinkovog oksida u kombinaciji s masnim kiselinama ili aminima (anilin) čime se vrijeme vulkanizacije s nekoliko sati smanjuje na otprilike 15 minuta.

Hladna vulkanizacija provodi se pomoću S_2Cl_2 pri čemu među lancima nastaju monosulfidni mostovi, dok kod vulkanizacije sumporom nastaju polisulfidni mostovi.

Gume s udjelom sumpora do 5% zovu se meke, one s 5...20% sumpora imaju nižu elastičnost, a gume s 25...40% sumpora nemaju ni svojstvo gume niti elastičnosti. To je tvrda guma ili ebonit, koja se može rezati, piliti i polirati.

Dakle, procesom vulkanizacije smanjuje se gibljivost polimernih lanaca i onemogućava tečenje pri višim temperaturama. Isto tako, materijal prestaje biti krt pri niskim temperaturama jer su molekule čvrsto vezane i nije ih lako razdvojiti. Time se postižu potrebna uporabna svojstva gume.

Stupanj umreživanja tijekom vulkanizacije prikazuje se krivuljom vulkanizacije, koja predstavlja promjenu nekog svojstva materijala, proporcionalnog stupnju umreživanja, s vremenom vulkanizacije. Tipična krivulja vulkanizacije prikazana je na slici 28. Područje A naziva se vrijeme indukcije ili predumreženja (eng. *scorch time*), područje B je period očvršćivanja (eng. *curing*), a u području C dolazi do prejakog očvršćivanja ili preumreživanja (eng. *overcuring*).

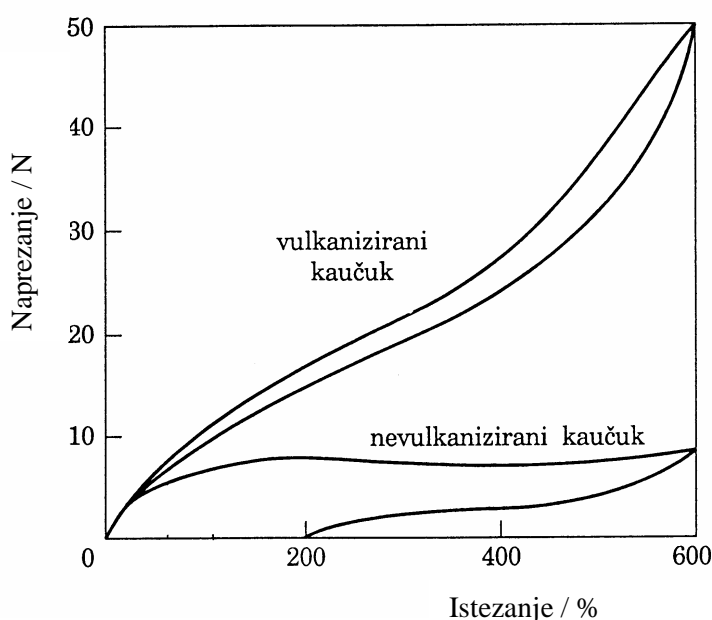


Slika 28 - Tipična krivulja vulkanizacije prirodnog kaučuka

Ovisnost deformacije (istezanja) o naprezanju kod nevulkaniziranog i vulkaniziranog kaučuka prikazana je na slici 29. Nevulkanizirani kaučuk istegne se i do 6 puta u odnosu na početne dimenzije djelovanjem relativno malog opterećenja i nakon prestanka djelovanja sile ne vraća se u prvobitno stanje, što znači da deformacija nije elastična. Kod vulkaniziranog kaučuka za isti iznos istezanja treba primijeniti i do 5 puta veću silu, a prestankom djelovanja sile materijal poprima prvobitne dimenzije.

Većina sintetskih kaučuka ne može se vulkanizirati (umrežiti sumporom) već se za umrežavanje koriste drugi kemijski agensi kao što su peroksidi. Umrežavanje se može provesti i γ -zračenjem, brzim elektronima te sporim neutronima.

Radijacijsko umreživanje ubrzava preradu, a može se selektivno ozračivati različitim dozama pojedine dijelove izradaka.



Slika 29 - Odnos naprezanje-istezanje vulkaniziranog i nevulkaniziranog kaučuka

Prirodnim kaučukom danas se pokriva nešto više od 40% ukupnih svjetskih potreba, a ostatak se nadoknađuje sintetskim kaučukom. Godine 2000. ukupno je potrošeno 15 milijuna tona kaučuka. Prema najnovijim procjenama Međunarodnog instituta proizvođača umjetnog kaučuka (International Institute of Synthetic Rubber Producers) porast godišnje potrošnje sintetskog kaučuka bit će 2,5%. To odgovara i svjetskom porastu u gospodarstvu. Potrošnja kaučuka posljednjih godina po pojedinim granama industrije bila je:

- industrija gumenih pneumatika	56%
- tehnički gumeni proizvodi za vozila	11%
- strojevi i izgradnja postrojenja	9%
- modificirani polimerni materijali	9%
- industrija obuće	3%
- građevni sektor	3%
- ostalo	9%

Sintetski kaučuk u užem smislu, tj sintetski poli(izopren) prvi put dobiven je polimerizacijom izoprena uz katalizator alkil-litij u otopini ugljikovodika. Dobiveni proizvod sadržavao je 92...94% cis-1,4- struktura. Danas se poli(izopren) s oko 96% cis-1,4- struktura proizvodi uz Ziegler-Natta katalizator priređen iz smjese titanovog klorida, trialkil-aluminija i trialkil-aluminij-eterata, u otopini pentana ili heksana, slika 30. Monomer mora biti vrlo velike čistoće, ne smije sadržavati ciklopentadien koji djeluje kao katalitički otrov. Sintetski kaučuk vrlo je sličan prirodnom, osim što sadrži 1-2% manje cis-1,4- struktura i ima manju molekulsku masu (brojčani prosjek molekulskih masa prirodnog kaučuka je oko 5 milijuna).



Slika 30 - Dobivanje sintetskog kaučuka polimerizacijom izoprena

Osim poli(izoprena) postoje i drugi sintetski elastomeri koji služe za proizvodnju gume i trivijalno se nazivaju kaučucima, kao npr: metilni kaučuk, kloroprenski kaučuk, butadien-akrilonitrilni kaučuk, stiren-butadienski kaučuk...

6.2.3. Oblikovanje kaučuka i proizvodnja gume

Uz sustav za umreživanje postoji niz dodataka koji se prije umreživanja miješaju s kaučukom da bi se postigla željena svojstva gumenih tvorevina. Postupak smješavanja (kompaundiranje) kaučuka i dodataka u kaučukovu smjesu kompleksan je proces i podešava se prema namjeni gumene tvorevine. Uz osnovni sastojak kaučuk, kaučukove smjese sadrže brojne dodatke: punila, pigmente, omekšavala, dodatke za poboljšanje prerađljivosti, dodatke

za sprječavanje starenja, umrežavala, ubrzavala, aktivatore, usporavala ako se želi spriječiti predumreženje kaučukove smjese i dr. Svaka kaučukova smjesa sadrži prosječno od 10 do 20 različitih dodataka.

Kaučuk se može oblikovati u željeni proizvod na više načina. Velike tanke ploče, kao što su transportne vrpce prerađuju se kalandriranjem. Razmak između valjaka kalandera određuje debljinu proizvoda. Ugradnjom graviranih valjaka dobije se proizvod s određenim uzorkom. Kalandriranje se koristi i za impregnaciju tekstilnih materijala.

Također, kaučuk se može oblikovati ekstrudiranjem te tlačnim i injekcijskim prešanjem. Kada se želi tankim slojem gume obložiti površina metala, stakla ili porculana tada se to obavlja višekratnim uranjanjem u otopinu kaučuka.

Pjenasta guma dobiva se tako da se u kaučukovu smjesu prije vulkanizacije doda sredstvo za pjenjenje, npr. vodikov peroksid, pri čemu nastaje kisik koji stvara šupljine u rastaljenom kaučuku. Ispjenjena masa ulijeva se u kalupe i ohladi na -30°C da se zamrzne postojeća struktura. Iz sustava se vakuumom istjera zrak, a zatim se pri 110°C vulkanizira (Talalay proces). U Dunlopovom procesu kaučuk s dodacima mehanički se ispjeni mućkanjem. Nastala pjenušava masa ulijeva se u kalup i umreži. Pjenasta guma upotrebljava se za spužve, jastuke i madrace, ambalažu, automobilska i druga sjedala, naličje tepiha itd. Međutim, danas se u te svrhe najviše koriste pjenasti poliuretani.

7.3. Oporaba gume i regeneracija kaučuka

Najveći dio kaučuka upotrebljava se za izradu automobilskih guma, tako da automobilske gume predstavljaju i najveći udio u gumenom otpadu. Veliki dio tog gumenog otpada se oporabi (materijalno, energijski i kemijski), a razlozi su sljedeći:

- to je dobar način zbrinjavanja gumenog otpada
- zamjenjuju se drugi izvori energije, jer se npr. u cementnoj industriji otpadne gume koriste kao izvor energije (*energijska oporaba*)
- dobivanje regeneriranog kaučuka

U skladu s Baselskom konvencijom Ujedinjenih naroda iz 1998. i europskog standarda CWA 14243:2002 rabljene automobilske gume nisu opasan otpad ukoliko se pravilno skladište i transportiraju. Politika EU potvrđuje ekonomski i ekološki opravdanu prednost *materijalne oporabe* auto-guma, jer se otpadne gume usitnjavaju u gumeni granulat (gumena zrnca različitih dimenzija), gumeni prah i gumene niti (slika 31).



Slika 31 - Usitnjene auto-gume u formi praha, granulata, niti

Usitnjena guma upotrebljava se za izradu različitih proizvoda kao što su: podloge za sportske terene i zaštitne podne obloge, obloge u stajama, obloge za izolaciju krovova, zvučne barijere u graditeljstvu, različite oznake u cestovnom prometu, potplate za cipele, pune gume za kolica i kante za smeće, automobilske dijelovi, razni prešani proizvodi, porozna bitumenska veziva, dodatak asfaltima, itd. Na slici 32. prikazan je dio pogona za granuliranje automobilske gume.



Slika 32 - Postrojenje za recikliranje otpadnih auto-guma

Regenerirani kaučuk je termoplastični materijal koji se dobiva iz otpadna gume te ponovo vulkanizira i prerađuje. U procesu regeneracije kaučuka guma se najprije usitnjava, a zatim se odvaja metal, tekstil i granule gume. Granule se melju i prosijavaju te podvrgavaju djelovanju pare i različitim kemikalijama u svrhu uklanjanja sumpora (devulkanizacija).

Međutim, devulkanizacija rezultira snižavanjem molekulske mase kaučuka, što se odražava na svojstva regeneriranog kaučuka. U tom smislu procesi devulkanizacije se kontinuirano usavršavaju te većina velikih svjetskih proizvođača automobilske gume ima svoj način devulkanizacije.

Regenerirani kaučuk (eng. *regenerated rubber*) upotrebljava se za izradu podmetača u automobilima, potplate za obuću, brtvila i sl.

Regeneracija kaučuka iz gume ima niz prednosti:

- Regenerirani kaučuk košta i dvostruko manje od prirodnog ili sintetskog
- Neka svojstva regeneriranog kaučuka bolja su od izvornog
- Proizvodnja gume od regeneriranog kaučuka zahtijeva manje energije nego ukupni proizvodni proces iz novog materijala
- Čuvaju se neobnovljive zalihe nafte iz koje se dobivaju sirovine za sintezu umjetnog kaučuka.

Otpadne gume mogu se, osim prethodno navedenih postupaka, podvrgnuti procesu pirolize (*kemijska oporaba*). Pirolizom nastaje:

- Plinska frakcija, koja se djelomično vraća u proces radi održavanja topline, a dijelom se spaljuje u svrhu proizvodnje energije
- Uljna frakcija, koja sadrži kapljevite ugljikovodike (kemikalije)
- Karbonizirani ostatak, koji sadrži cinkov sulfat kao nečistoću.

7. PRIRODNE SMOLE

Dok prirodni kaučuk i pamuk predstavljaju 40% ukupne proizvodnje elastomera i vlakana, prirodne smole veoma malo se komercijalno iskorištavaju.

Prirodne smole su složene organske tvari koje se (osim šelaka i bitumena) nalaze u mnogim vrstama drveća i izlučuju se iz njih. Smola u živom i neozlijeđenom drvetu postoji kao fiziološka smola, a izlučuje se u obliku balzama (otopine smole u eteričnim uljima) nakon ozljede drveta prirodnim putem ili učinjene namjerno (patološka smola). Smole su biljkama važne jer nakon oštećenja stvaraju zaštitni površinski sloj koji ne dopušta prodor štetnih mikroorganizama, a ujedno sprječava gubitak vode iz oštećenog tkiva biljke.

Prema starosti razlikuju se *recentne* (suvremene), *recentno-fosilne* i *fosilne smole*. Recentna smola izlučuje se iz živog drveta kao gusta, ljepljiva masa. Hlapljivi dio te mase isparava, a ostatak polagano oksidira i polimerizira. Starenjem se topljivost smole smanjuje, pa ona postaje vrlo postojana. Tako su vjerojatno nastale i sačuvale se smole iz davno, a i nedavno izumrlih šuma, što se danas kao fosilne, odnosno recentno-fosilne smole pronalaze pod zemljom ili uz obale mora u različitim dijelovima svijeta.

Smole se iz živog drveta dobivaju smolarenjem, kojim se potiče stvaranje patološke smole. Prilikom smolarenja zarezuje se kora drveta pomoću specijalne sjekirice i kroz nastale zareze polako se cijedi balzam u zatvoreni lončić. Prinos smole može se povećati upotrebom nekih

mineralnih kiselina. Kako se smolarenjem biljkama oduzimaju hranjive tvari, industrijsko smolarenje treba provoditi stručno i kontrolirano te ga usklađivati s racionalnim iskorištavanjem šuma. Po fizikalnim svojstvima smole su čvrste, amorfne tvari koje ostaju nakon što iz balzama ispare eterična ulja.

U čistom stanju su bez mirisa i okusa; boja im je žuta ili smeđa, ponekad crvena ili zelenkasta, pa čak i crna. Zagrijavanjem omekšavaju i tale se u širokom rasponu temperatura, od 40...360°C. Netopljive su u vodi, ali se otapaju u većini organskih otapala. Zapaljive su i gore čađavim plamenom.

Prirodne smole sadrže uglavnom ugljik i vodik, uz relativno malo kisika. Relativna molekulna masa ima je oko 2000.

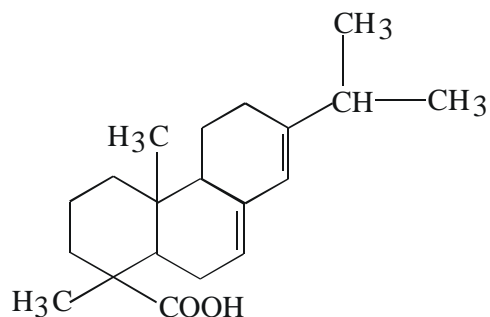
Poznatije prirodne smole su kolofonij, damar, sandarak, mastik, kopal, jantar, šelak (slika 33) te bitumen ili asfalt. Klasifikacija prirodnih smola otežana je zbog njihova različitog botaničkog i zemljopisnog porijekla i zbog razlika u kemijskoj strukturi. Ali, s obzirom na topljivost i starost mogu se podijeliti u dvije skupine:

- **topljive u alkoholu**, uglavnom recentne smole (kolofonij, damar, sandarak, mastiks, recentni kopali, šelak...)
- **netopljive u alkoholu**, recentno-fosilne i fosilne smole (jantar, fosilni kopali...)

Kolofonij je najvažnija prirodna smola, koja se dobiva smolarenjem iz balzama borova i drugog crnogoričnog drveća mediteranskog područja i ostalih regija s toplom klimom. Nije polimerne prirode, ali se upotrebljava u proizvodnji sintetskih smola i lakova. Prilikom smolarenja iz stabla se cijedi balzam koji se naziva *terpentin*, a ako se radi o boru naziva se *borovom smolom*. Terpentin je ljepljiv i mirišljiv, a sastoji se od terpentinskog ulja i kolofonija u približnom omjeru 30:70 te od malih količina vode i u vodi topljivih tvari. Terpentin se industrijski prerađuje destilacijom tijekom koje se hlapljivo terpentinsko ulje odvaja od nehlapljivog kolofonija.

Osim smolarenjem, terpentin se dobiva i kemijskom preradbom drva (ekstrakcijom, suhom destilacijom, prilikom prerade celuloze).

Kolofonij je prozirna, staklasta i sjajna smola, tališta u području 90...100°C. Otapa se benzenu, eteru, acetonu, kloroformu i drugim organskim otapalima, ali je netopljiv u vodi. Miješa se s uljima, mastima i voskom. Po kemijskom sastavu kolofonij je smjesa organskih spojeva s oko 90% smolnih kiselina, od kojih je najvažnija abijetinska kiselina $C_{20}H_{30}O_2$:



Ostale smolne kiseline su izomeri abijetinske kiseline, ili su jednake građe, ali s većim ili manjim stupnjem zasićenja. Svojstva običnog kolofonija poboljšavaju se modificiranjem i to reakcijama na dvostrukim vezama i karboksilnoj skupini smolnih kiselina. Hidrogenirani kolofonij upotrebljava se u proizvodnji ljepljiva, a polimerizirani oblik služi u pripravi dodataka za lemljenje i u proizvodnji linoleuma. Esteri kolofonija su ljepljiva za ambalažu. Najveći proizvođači borove smole su SAD, Francuska, Grčka, Španjolska, Portugal, Rusija, Indija i Kina.

kolofonij



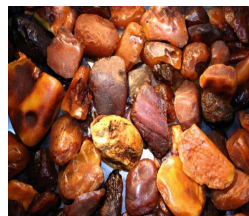
kopal



damar



jantar



sandarak



šelak



mastik



Slika 33 - Neke prirodne smole

Damar se dobiva iz porodice drveća *Dipterocarpaceae* koje raste u Indoneziji. Iako je ta smola topljiva u alkoholu, sadrži i sastojke netopljive u alkoholu. Oko 25% smolne mase čini damarolna kiselina $C_{30}H_{50}O_6$, koja osim karboksilne ima i 4 hidroksilne skupine. Damar se upotrebljava u obradi papira, fotografiji, mikroskopiji, proizvodnji emajl-lakova i u farmaciji za izradu flastera.

Sandarak je svjetložuta smola koja se dobiva zasijecanjem kore grmolikog, niskog drveta *Tetraclinis articulata* iz porodice čempresa koje raste u sjevernoj Africi i Španjolskoj. Upotrebljava se u proizvodnji firnisa i lakova.

Mastik (mastiks) je žućkasta ili zelenkasta smola u obliku zrnaca i kuglica promjera do 2 cm. Dobiva se od grmolikog drveća *Pistacia lentiscus*, koje se od davnina uzgaja u Sredozemlju. Mastik se ranije mnogo upotrebljavao u medicini, a danas služi za izradbu finih slikarskih lakova, u litografiji i parfimeriji.

Kopal je zajednički naziv za više prirodnih smola koje su uglavnom fosilne ili recentno-fosilne, a neke su i recentne. Fosilni kopali nalaze se u zemlji, na dubinama do 1 m, u tropskom obalnom pojasu. Potječu od stabala četinjača od prije više stotina ili tisuća godina i to onih koje u tom području odavno više ne rastu. Najvažniji fosilni kopali su kongo-kopal i kauri kopal, a od recentnih manila-kopal. Kopali su se ranije koristili kao sirovina u industriji lakova, dok su danas potisnuti alkidnim smolama.

Jantar je fosilna smola nastala od četinjača koje su rasle u prošlim geološkim razdobljima (oligocenu). Nalazi se uglavnom u tzv. plavoj zemlji na obalama Baltičkog i nekih drugih sjevernih mora, ali se može naći i u ledenjačkim nanosima te u tropskom području (dominikanski jantar). To je najtvrdja prirodna smola, žute boje poput meda, rjeđe smeđa i crvena, još rjeđe plava, masnog sjaja. Praktično je netopljiv u uobičajenim organskim otapalima. Raspada se pri temperaturi oko 375°C , a gori svijetlim plamenom. Pored ostalih sastojaka sadrži jantarnu kiselinu i eterična ulja.

Trljanjem se na jantaru stvara negativni električni naboj te je upravo jantar bio prvi materijal na kojem su zabilježene električne pojave. Po njegovom grčkom nazivu (elektron) elektricitet je i dobio ime.

Poliranjem površina jantara postaje sjajna. Zbog dekorativnog izgleda od davnina je služio za izradu nakita i ukrasnih predmeta. Osim toga, upotrebljava se kao izolacijski materijal i za pripravu specijalnih lakova.

Šelak je, za razliku od prethodno opisanih prirodnih smola, životinjskog, a ne biljnog porijekla. To je umreženi polimer koji se uglavnom sastoji od estera različitih alkohola i aleurinske ili trihidroksipalmitinske kiseline (9, 10, 16-trihidroksidekanske kiseline). Proizvod je sekrecije insekta (štitne uši) *Laccifera lacca*, koji obitava na grančicama drveća u Indiji i Tajlandu. Insekt izlučuje jantarnožutu smolastu tvar i za 1 kg šelaka potrebno je 20 *lakshas* (na Sanskrtu označava 100 000) tj. 2 milijuna tih insekata. Grane drveća prekrivaju se smolom debljine 3...10 mm, koja se dvaput godišnje sa njih sastruže. Sirova smola se usitni, ispere vodom radi uklanjanja nečistoća i rafinira taljenjem. Šelak počinje mekšati pri 35°C, a tali se pri oko 80°C. Pri višim temperaturama zbog umreženja postaje netopljiv i netaljiv. Dobro je topljiv u alkoholu, slabije u eteru i ketonima, a netopljiv je u ugljikovodicima.

Još u rimsko doba šelak se upotrebljavao za dobivanje bojila karakteristične boje. Međutim, sinteza anilinskih bojila potpuno je istisnula upotrebu u te svrhe. Osnovna upotreba šelaka od kraja 16. do početka prošlog stoljeća je kao zaštitnog premaza, kada je zamijenjen većim dijelom nitroceluloznim premazima. Edison je npr. prvu gramofonsku ploču napravio od šelaka, a danas se šelak upotrebljava, osim za premaze, kao prevlaka lijekova u tabletama i kapsulama koji se ne bi trebali otapati u želucu, već u nižim dijelovima probavnog sustava te za tablete s vremenskim otpuštanjem djelatnih sastojaka, zatim kao izolator, ljepilo, u prehrambenoj industriji itd.

Bitumen je crna, ljepljiva, na sobnoj temperaturi čvrsta ili polučvrsta masa koja se sastoji od ugljikovodika i njihovih nemetalnih derivata, topljiv je u ugljičnom disulfidu, a nalazi se u prirodi ili se dobiva preradom nafte. Čisti prirodni bitumen nalazi se kao *prirodni asfaltni bitumen*, mekana čvrsta ili polučvrsta lako taljiva tvar, ili kao *asfaltit*, čvrsta, tvrda i teško taljiva ili netaljiva tvar.

Prirodni bitumen koristio se već prije šest tisuća godina u zemljama između Nila i Inda. Grci su ga nazivali *asfaltos*, a Rimljani *bitumen*. Prvo ime izvedeno je iz babilonskog «a spaltu» - ono što je taloženo, a u početku se upotrebljavao za balzamiranje leševa, kao građevni materijal, zatim za brtvljenje pukotina između dasaka drvenih brodova te impregnaciju materijala u svrhu vodonepropusnosti, a danas se ovakav tip materijala upotrebljava u količinama manjim od 5%. Prema Bibliji Noa je svoju arku izvana i iznutra premazao bitumenom, a Kula babilonska bila je izgrađena od kamenih blokova povezanih bitumenom. Danas se najviše bitumena troši u građevinarstvu kao sredstva za izolaciju te u cestogradnji za izradu kolnika.

Veliko nalazište čistog asfaltnog bitumena je jezero Bermudez u Venezueli (4000 ha) i deset puta manje Asfaltno jezero na Trinidadu (slika 34).

Prevladava mišljenje da su prirodni asfaltni bitumeni nastali uklanjanjem hlapljivih sastojaka iz asfaltnih nafta, dakle na način analogan onome kojim se umjetno proizvodi bitumen kao ostatak nakon destilacije nafte. Bitumen je veoma složena smjesa različitih spojeva koji se obično dijele u tri komponente: asfaltene, smole i ulja. Smole i ulja zajedno nazivaju se malteni. Svaka od tih frakcija sastoji se od desetaka tisuća individualnih spojeva; molekularna masa ulja je 400...900, molekularna masa smola je nekoliko tisuća, a asfaltna nekoliko desetaka tisuća. U svim frakcijama bitumena najzastupljeniji su ugljikovodici: aromatski, naftenski (cikloparafinski) i parafinski. Također, u svakom bitumenu ima sumpora (do 5%), nešto kisika i dušika, što nekim molekulama daje polarni karakter.



Slika 34 - Asfaltno jezero na Trinidadu

Reološka svojstva bitumena posljedica su njegove koloidne prirode. Koloidni sustav sastoji se od micela dispergiranih u viskoznom uljnom mediju. Slikovito, struktura bitumena opisuje se kao «špageti u umaku», a predstavlja mrežu asociranih polarnih molekula (špageti) u smjesi zasićenih nepolarnih aromata, smola i kondenziranih policikličkih aromata (umak). Pri sobnoj temperaturi bitumen je čvrsta, konzistentna tvar. Postupnim zagrijavanjem, najprije se ponaša kao opće-binghamovo tijelo (teče tek pri određenoj smičnom naprežanju, odnosno smičnoj brzini), a zatim ima pseudoplastično ponašanje (što znači da viskoznost opada porastom smične brzine). Na dovoljno visokoj temperaturi ponaša se kao njutnovska kapljevina (viskoznost ne ovisi o smičnoj brzini). Koloidna i reološka svojstva bitumena

zavise o sadržaju asfaltena, smola i ulja. Osobito je važan omjer smola i asfaltena te kemijski sastav smola i ulja, posebno njihova aromatičnost.

Modifikacija fizičkih svojstava bitumena provodi se dodatkom različitih sintetskih polimera (SBS, EVA). Svrha je modifikacija točke mekšanja, krtosti, elastične deformacije, reoloških svojstava te adhezije u sustavu bitumen/agregat (u cestogradnji).

8. LITERATURA

1. C.E. Carraher, Jr., Seymour/Carraher's Polymer Chemistry, An Introduction, 4th ed. Marcel Dekker, Inc. New York, 1996, str. 164-194
2. C. J. Weber, Biobased Packaging Materials for the Food Industry (An European concerted action), Royal Veterinary and Agricultural University, Fredriksberg, 2000.
3. A. Ravve, Principles of Polymer Chemistry, Plenum Press, New York, 1995, str. 381-396
4. S. H. Pine, Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1994, str. 758-795, 812-844
5. <http://www.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/chapter22/page22.html>
6. <http://agproducts.unl.edu/mccpatent.htm>, 10.01.2005.
7. H.-G. Elias, Macromolecules 2, Synthesis and Materials, Plenum Press, New York, 1977, str. 1037-1096
8. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI-Kemija u industriji, Zagreb, 1997, str. 448
9. R. Čunko, V. Friščić, Tekstilna vlakna, Naklada Modus, Zagreb, 2001, str. 29-44
10. M. Šercer, D. Opsenica i G. Barić, Oporaba plastike i gume, mtg-topgraf, Velika Gorica, 2000, str. 51-54
11. L. J. Mathias, Natural Polymers, www.psrc.usm.edu/macrog/natupoly.html, 27.03.2003.
12. <http://xarch.tu-graz.ac.at/home/gernot/weave/wool.html>, 22.04.2003.
13. www.nonfood.bme.hu/researcho1.html, 06. 05. 2003.
14. www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/polymers.html, 14. 05. 2003.
15. J. Ick, *Polimeri*, **22** (2001) 113-118.
16. P. Wang, H. Qiun, H. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.* **101** (2005) 580-583
17. D. Kolbah u: Tehnička enciklopedija, Svezak 12, LZ «Miroslav Krleža», Zagreb, 1992, str. 135-137