

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I THENOLOGIJE

Polimeri i polimerizacijski procesi

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić
katancic@fkit.unizg.hr

Plan nastave i ocjenjivanje

13:00 – 14:45 h

20.11.2024.	1. predavanje
27.11.2024.	2. predavanje
4.12.2024.	3. predavanje
11.12.2024.	4. predavanje
18.12.2024.	5. predavanje
8.1.2025.	6. predavanje
15.1.2025.	2. kolokvij

1. kolokvij	60 bodova
2. Kolokvij	60 bodova
Vježbe	30 bodova
Prisutnost	10 bodova
Ukupno	160 bodova

Ukupno ostvareno	OCJENA
60–70% (96–112 bod)	2
71–80% (113–128 bod)	3
81–90% (129–144 bod)	4
91–100% (145–160 bod)	5

Sadržaj 2. dijela kolegija

- 1. Prirodni polimeri, biopolimeri
- 2. Sintetski polimeri – termoplasti (PE, PP, PET, PS, PVC,...)
- 3. Sintetski polimeri – termoseti (poliesteri, epoksi, amino,...)
- 4. Sintetski polimeri – elastomeri (EPDM, SBS, nitril,...)
- 5. Vlakna i premazi
- 6. Zbrinjavanje polimernog otpada, recikliranje

Primjena polimera u svakodnevnom životu



PET

PS

Pakiranje hrane

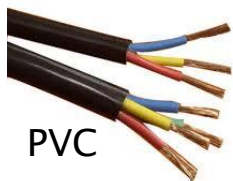


Poliester



SBR guma

Transport



PVC



PEDOT

Elektronika



PE/PP



EPS

Građevinarstvo



PLA

Medicina



PE



SAN



PC



Potrošačka elektronika

Različite podjele polimera

1. Svojstva

- Plastika (poliplasti)
 - ▣ Termoplasti
 - ▣ Termoseti
- Elastomeri

2. Struktura

- Linearni
- Razgranati
- Umreženi

3. Broj monomera

- Homopolimeri
- Kopolimeri
 - ▣ Stohastički
 - ▣ Alternirajući
 - ▣ Blok
 - ▣ Graft (cijepljeni)

4. Konfiguracija

- Izotaktični
- Sindiotaktični
- Ataktični

5. Porijeklo

- Prirodni
- Sintetski

Izvor ugljikovodika

Sintetski polimeri (petrokemijski)

- Neobnovljivi ugljik
- Proizvode se iz nafte (ali mogu i od metana i ugljena)
- 4 % svjetske proizvodnje nafte se koristi u proizvodnji plastike
- Nisu ekološki povoljni zbog CO₂ emisija
- Nisu biorazgradljivi (ima iznimki, PCL, PVA)



Biopolimeri

- Iz obnovljivih izvora ugljika
- Proizvode se iz biomase (biljke i životinje)
- Povoljniji za okoliš, ugljično neutralni
- **Većinom** biorazgradljivi



Definicija biopolimera

- Biopolimeri su prirodni polimeri proizvedeni u stanicama živih organizama (IUPAC definicija)

Prirodni polimeri

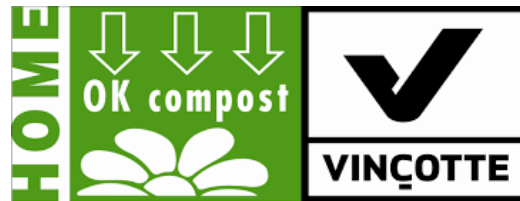
- Proizvedeni u stanicama živih organizama (biljke i životinje)
 - Prirodna guma, celuloza, svila, vuna, prirodne smole, hitin
-
- Ponekad se i biobazni polimeri također nazivaju biopolimerima

Biobazni polimeri

- Monomeri dobiveni iz biljaka
- Polimeri se kemijski sintetiziraju
- Polilaktidna kiselina (PLA), biopolietilen iz biljaka (šećerna trska, šećerna repa)

Biorazgradljivost

- Neki biopolimeri su **biorazgradljivi**: razgrađuju se u CO₂ i vodu pomoću mikroorganizama
- Neki od biorazgradljivih biopolimera su **kompostabilni**: u industrijskom procesu kompostiranja razgrade se 90 % unutar 6 mjeseci
- Takvi biopolimeri se mogu označiti simbolom „kompostabilni” prema EU standardu EN 13432. Ambalaža označena ovim simbolom se mogu staviti u proces kompostiranja i razgraditi će se unutar 6 mjeseci



- Kompostabilan je PLA film tanji od 20 µm: deblji filmovi nisu kompostabilni, ali jesu biorazgradljivi

Biorazgradljivost

Biopolimeri – biorazgradljivi

- celuloza, škrob

Biopolimeri – NISU biorazgradljivi

- vuna (1–5 god.), koža (25–40 god.), prirodna guma (>100 god.)

Biobazni polimeri – biorazgradljivi

- polilaktid (PLA)

Biobazni polimeri – NISU biorazgradljivi

- biopolietilen

Petrokemijski polimeri – biorazgradljivi

- polikaprolakton (PCL), poli(vinil–alkohol) (PVA)

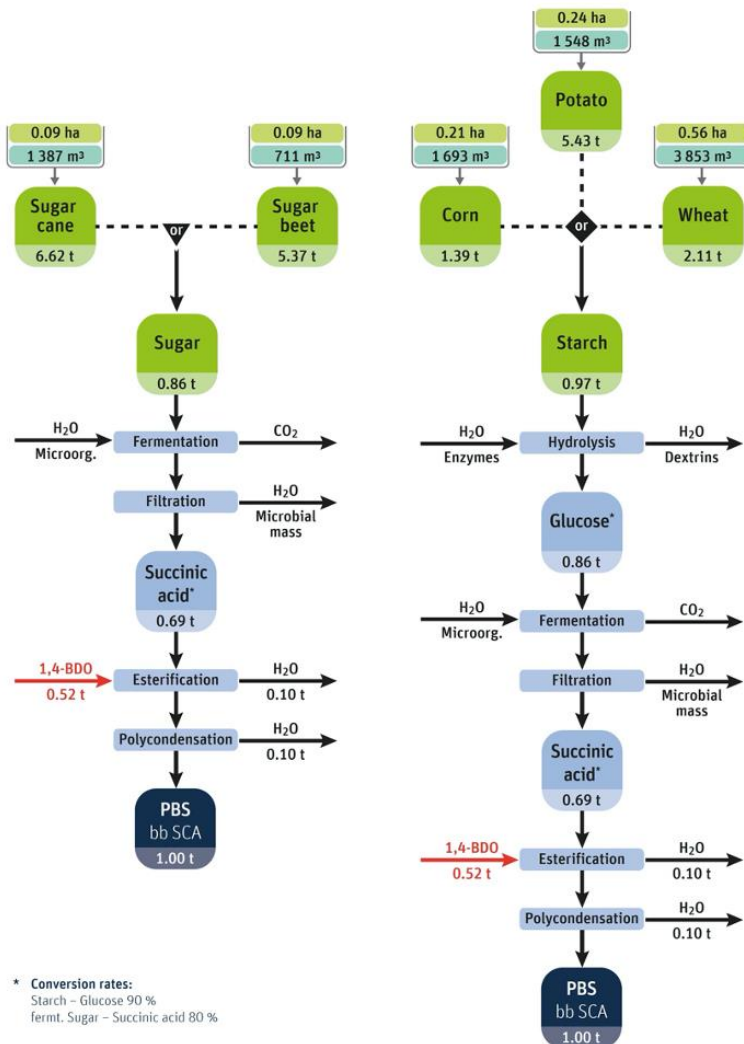
Biobazni vs. sintetski polimeri

- Danas postoji **bioplastična alternativa za gotovo svaki uobičajeni plastični materijal** za odgovarajuću primjenu
 - ❑ **PLA** je izvrsna zamjena za **PS, PP i ABS**
 - ❑ Novi polimer **PEF** (poli(etilen–furanoat)) se očekuje da se pojavi na tržištu u narednih nekoliko godina. **PEF je usporediv s PET**, ali se proizvodi od **bioloških sirovina** i ima izvrsna barijerna i toplinska svojstva što ga čini idealnim materijalom za pakiranje pića, hrane i ostalih proizvoda
- Bioplastika ima slična svojstva kao konvencionalna plastika, a nudi prednosti poput smanjenog ugljičnog otiska ili mogućnost zbrinjavanja otpada putem industrijskog kompostiranja
- Godišnja svjetska proizvodnja plastike (2022.) je 391 mil. t
- ~1% je bioplastika

Biobazni vs. sintetski polimeri

- **Biorazgradljiva plastika se ne može reciklirati, uništila bi običnu plastiku**
- **Za biorazgradljivost PLA polimera potrebno je imati određene uvjete temperature i koncentracije kisika**
- **Biotehnološka proizvodnja iz obnovljivih sirovina (npr. fermentacija šećera – sinteza termoplastičnih poliestera, polihidroksibutirata) je uobičajeno skupa s gledišta profitabilnosti za industrijsku proizvodnju**
- **Hrana se koristi za sintezu plastike (PLA se dobiva iz kukuruza, šećerne trske, šećerne repe), dok milijuni ljudi na svijetu pate od gladi**

Biobazni vs. sintetski polimeri



Za proizvodnju 1 tone PBS:

- 6,62 tone šećerne trske ili
- 5,37 tone šećerne repe ili
- 5,43 tone krumpira ili
- 1,39 tone kukuruza ili
- 2,11 tone pšenice

Biobazni i prirodni polimeri – primjena

Biomedicina

- Zbog svojstva biokompatibilnosti, biopolimeri se koriste za **inženjerstvo tkiva**, regenerativnu medicinu i dostavu lijekova
- Biopolimeri imaju uobičajeno bolju integraciju s tijelom jer posjeduju kompleksne strukture slične ljudskom tijelu (sintetski polimeri mogu izazvati imunogeno odbijanje i toksičnost nakon degradacije)

Industrija

- U industriji hrane za **ambalažu**, jestivi filmovi za oblaganje
- Biopolimeri korišteni u ambalaži su polihidroksialkanoati (PHA), polilaktidna kiselina (PLA), škrob
- **Kitozan** se koristi kao **flokulant** u pročišćavanju voda, razgrađuje se u nekoliko tjedana ili mjeseci umjesto godinama

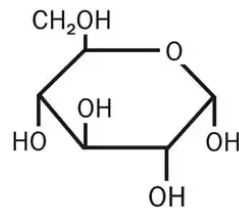
BIOPOLIMERI

➤ Na temelju monomernih jedinica i molekularne strukture

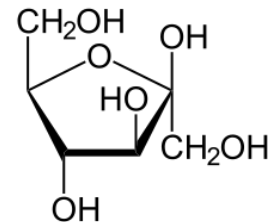
1. **Polisaharidi** – linearne ili razgranate polimerne ugljikohidratne strukture povezane glikozidnim vezama (škrob, celuloza, glikogen)
2. **Polipeptidi** – duži, kontinuirani, linearni peptidni lanci koji se sastoje od amino kiselina, više od 50 amino kiselina tvori proteine (vuna, svila)
3. **Prirodna guma** – linearni polimer dobiven od lateksa nekih biljaka
4. **Polihidroksialkanoati** – poliesteri koje proizvode mikroorganizmi

POLISAHARIDI

- Polimeri sastavljeni od **dugih lanaca monosaharida**, jedinice su povezane **glikozidnim vezama**
- Monosaharidi su jednostavni ugljikohidrati s generalnom formulom $(\text{CH}_2\text{O})_n$, $n \geq 3$ ili više



glukoza



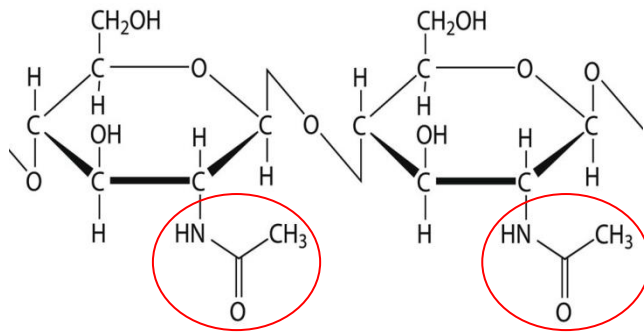
fruktoza

- Polisaharidi imaju generalnu formulu $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$, $x = 200$ do 2500
- Kada je ponavljajuća jedinica u lancu monosaharid sa 6 C atoma (glukoza), generalna formula je $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, $40 \leq n \leq 3000$

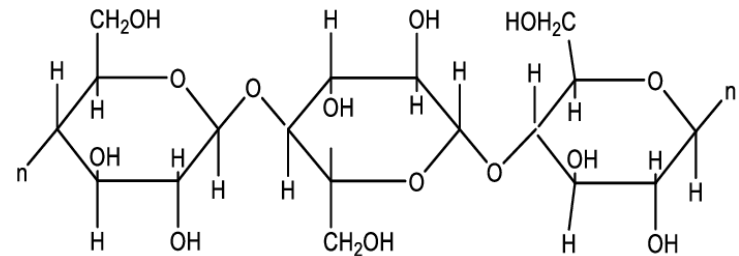
POLISAHARIDI

- Ovisno koji su monosaharidi povezani, i koji se C atomi povezuju, mogu biti linearni ili snažno razgranati polisaharidi
- Ovisno o strukturi mogu imati različite funkcije (imaju različita svojstva) poput skladištenja stanične energije ili grade staničnu stijenku
- Primjeri: **škrob** (biljke) i **glikogen** (životinje) – skladištenje energije
celuloza (biljke) i **hitin** (životinje) – stanična stijenka

Hitin ($C_8H_{13}O_5N$)



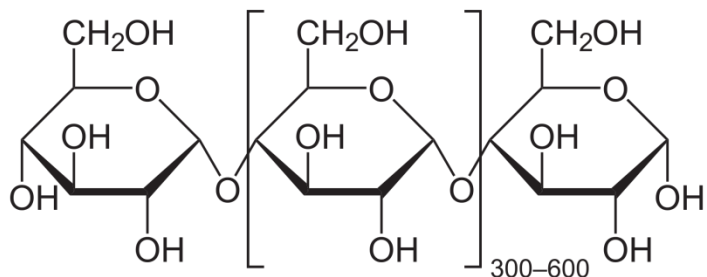
Celuloza ($C_6H_{10}O_5$)_n



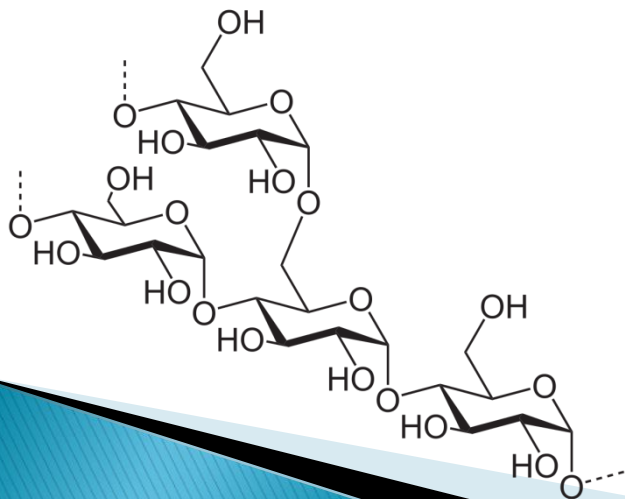
POLISAHARIDI

Škrob ($C_6H_{10}O_5$)_n

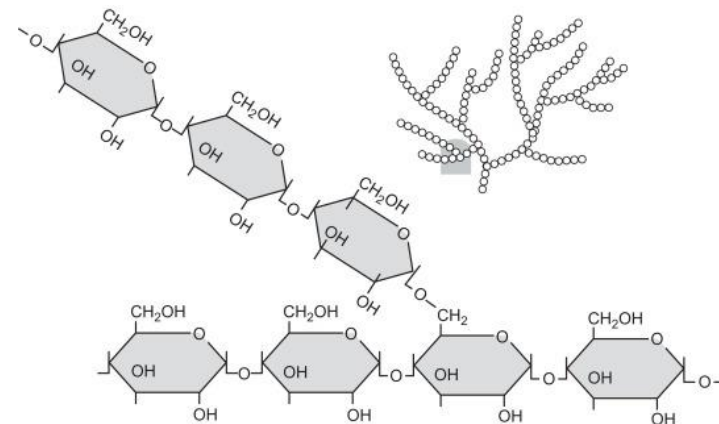
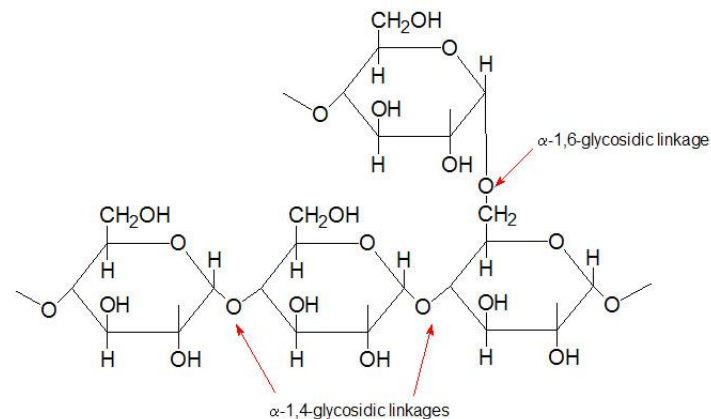
20 to 25% amiloza
(linearni polimer glukoze)



75 to 80% amilopektin
(razgranati polimer glukoze)



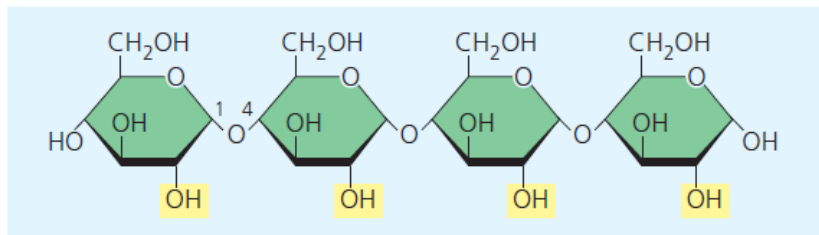
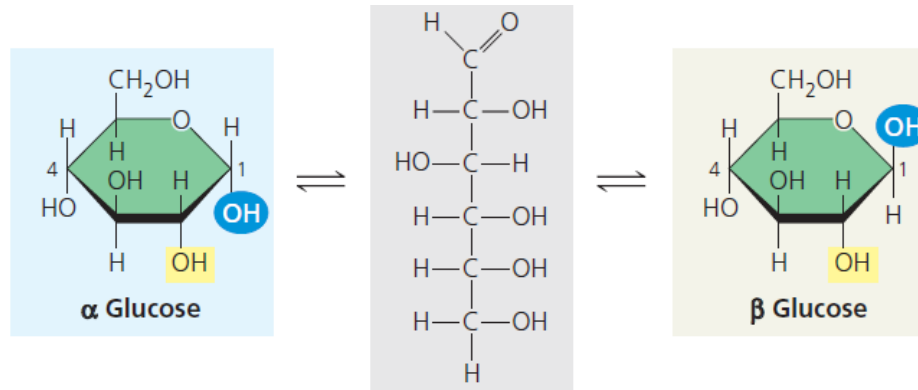
Glikogen ($C_6H_{10}O_5$)_n



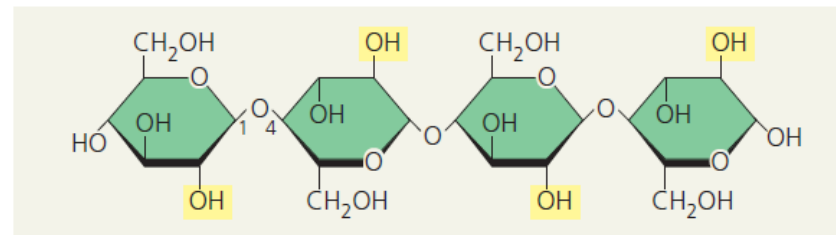
POLISAHARIDI

Razlika škroba i celuloze

α i β glukoza se razlikuju u položaju hidroksilne grupe vezane na ugljik na poziciji 1

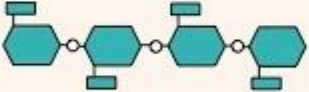
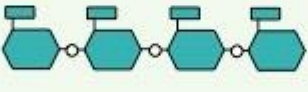
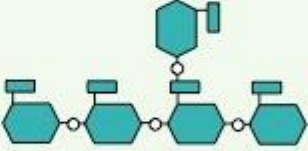
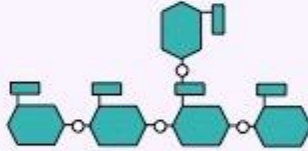
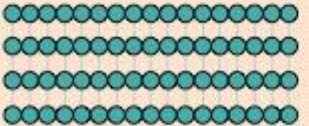
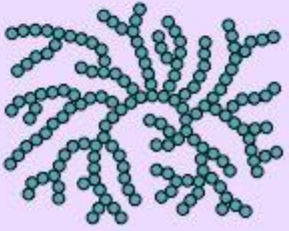


Škrob: 1–4 veze α –glukoze. Svi monomeri su iste orijentacije. Usporediti pozicije označenih –OH grupa s onima kod celuloze



Celuloza: 1–4 veze β –glukoze. Svaki β –glukozni monomer je obrnute orijentacije, vidjeti označene –OH grupe

POLISAHARIDI

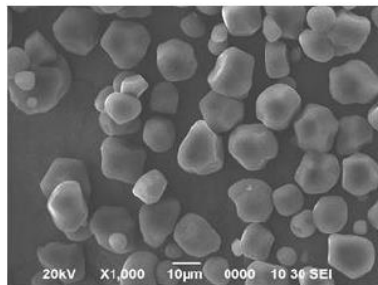
	Cellulose	Starch		Glycogen
		Amylose	Amylopectin	
Source	Plant	Plant	Plant	Animal
Subunit	β -glucose	α -glucose	α -glucose	α -glucose
Bonds	1-4	1-4	1-4 and 1-6	1-4 and 1-6
Branches	No	No	Yes (~per 20 subunits)	Yes (~per 10 subunits)
Diagram				
Shape				

POLISAHARIDI

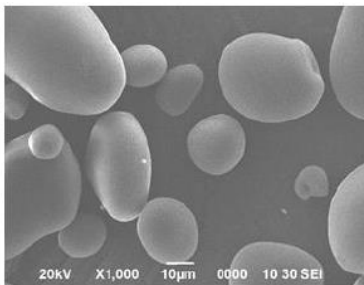
Polisaharid	Sastav	Uloga
1. Škrob	Polimer glukoze koji sadrži linearne molekule (amiloza) i razgranate molekule (amilopektin)	Skladištenje hrane u biljkama
2. Celuloza	Polimer glukoze	Stanična stjenka u biljkama
3. Hitin	Polimer glukoze	Egzoskeleton člankonožaca, gljiva i rakova
4. Glikogen	Polimer glukoze	Skladištenje hrane u životinjama
5. Pektin	Polimer galaktoze i derivativa	Stanična stjenka u biljkama
6. Lignin	Polimer glukoze	Stanična stjenka u biljkama

Škrob

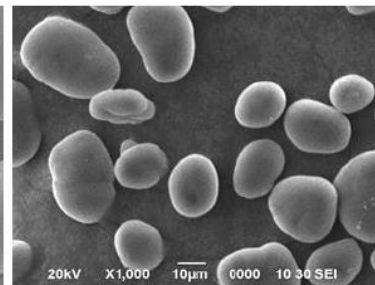
- Najčešći ugljikohidrat u ljudskoj prehrani, nalazi se pšenici, krumpiru, kukuruzu, riži
- Bijeli prah bez okusa i mirisa, netopljiv u hladnoj vodi ili alkoholu
- Industrijski se prerađuje u šećere i fermentacijom **proizvodi etanol u proizvodnji piva, viskija i biogoriva**
- Industrija škroba **ekstrahira i prerađuje škrob** iz sjemenki, korijenja i gomolja mokrim drobljenjem, pranjem, prosijavanjem i sušenjem
- Proizvodnja 2020 je bila 93 milijuna tona



kukuruz



krumpir



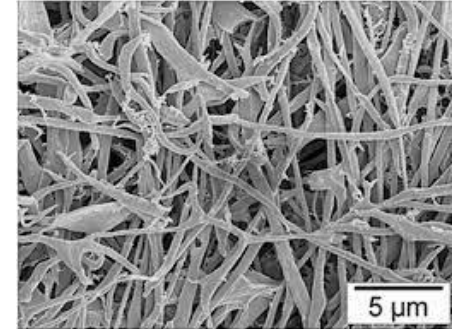
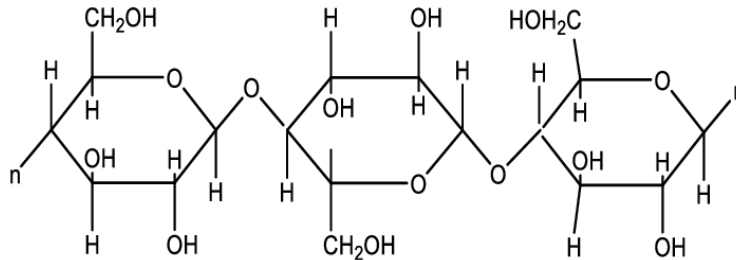
grašak

Primjena škroba

- **Aditiv za hranu** – koristi se kao **ugušćivalo** i **stabilizator** u prehrambenim artiklima poput prerađenog mesa, pudinga, juha i umaka
- **Farmaceutska industrija** – ekscipijent, za razgradnju tableta, kao vezivo
- **Papirna industrija**
 - Daje **čvrstoću** listovima papira
 - Koristi se u premazima papira kao **vezivo za premazne formulacije** (mješavina pigmenata, veziva i **ugušćivala**). Premazani papir ima poboljšanu glatkoću, tvrdoću, bjelinu i sjaj za bolje printanje
- **Građevina** – u proizvodnji **gips–kartonskih ploča**, **ljepilo za gips** s papirom, daje krutost pločama
- **Adheziv (ljepilo)** – za knjige, tapete, omotnice, školska ljepila
- **Bioplastika** – s vodom i plastifikatorima poput glicerola, škrob se može preraditi u "**termoplastični škrob**" koristeći konvencionalnu opremu za polimernu preradu poput ekstruzije i injekcijskog prešanja

Celuloza

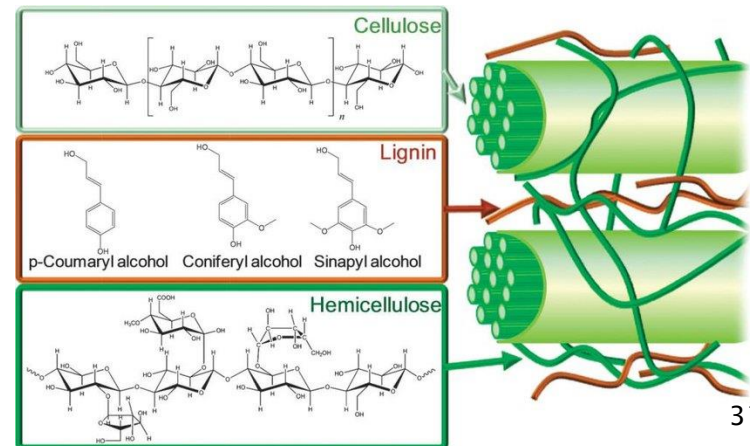
- Linearni lanci nekoliko stotina do mnogo tisuća jedinica **D-glukoze** povezanih **$\beta(1 \rightarrow 4)$ vezama**



- Glukozne jedinice u celulozi su povezane na način koji rezultira formiranjem vrlo **linearnih, planarnih molekula (bez grananja)**
- Mnogostruke hidroksilne grupe na glukozu jednog lanca formiraju **vodikove veze** s atomima kisika na istom ili susjednom lancu formirajući **mikrovlakna s visokom rasteznom čvrstoćom**
- Kao rezultat vodikovih veza, listovi celuloze su **iznimno snažni** — svojstvo važno za funkciju stanične stijenke

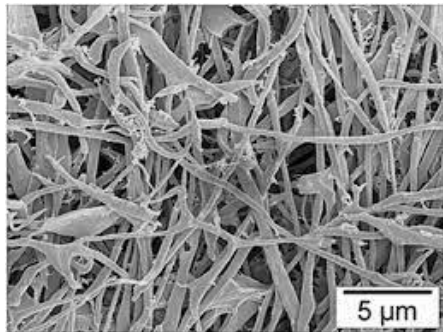
Celuloza

- Bez okusa, mirisa, hidrofilna, netopljiva u vodi i većini organskih otapala, biorazgradljiva
- Dobiva se iz drva (40–50 mas%), pamuka (90 mas%) i bakterija
- **Najrašireniji organski polimer**, biomasa godišnje proizvede $1,5 \times 10^{12}$ tona (1,5 teratona)
- **Svojstva ovise o dužini lanca**, tj. stupnju polimerizacije (DP), broju glukoznih jedinica koje čine jednu molekulu
 - ❑ drvena celuloza DP = 300–1700
 - ❑ pamučna ili bakterijska celuloza DP = 800–10000
- Drvena celuloza je mješavina celuloze, hemiceluloze i lignina
 - ❑ hemiceluloza je derivat nekoliko šećera uz glukozu (ksiloza, manozu, galaktozu)
 - ❑ lignin je polimer koji se stvara umrežavanjem fenolnih prekursora

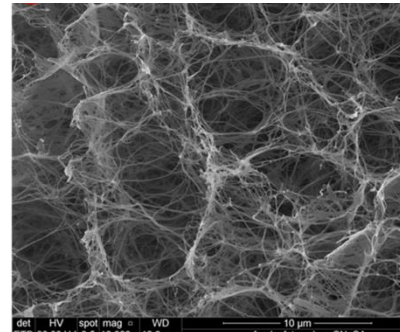


Bakterijska celuloza

- Proizvode ju neke vrste bakterija, *Acetobacter*, *Sarcina ventriculi* i *Agrobacterium*
- **Biljna celuloza** je čvrsta tvorevina poput mreže, u kojoj su celulozni fibrili glavni arhitektonski elementi
- **Bakterijska celuloza** je više kemijski čista, ne sadrži hemicelulozu ili lignin, ima **veći kapacitet zadržavanja vode** i hidrofilnost, veću rasteznu čvrstoću što proizlazi iz većeg stupnja polimerizacije, **ultrafina mrežna arhitektura**
- Ima kristalniju strukturu u usporedbi s biljnom celulozom i stvara karakteristične mikrofibrile značajno manje nego kod biljne zbog čega je **bakterijska celuloza značajno poroznija**



Drvena



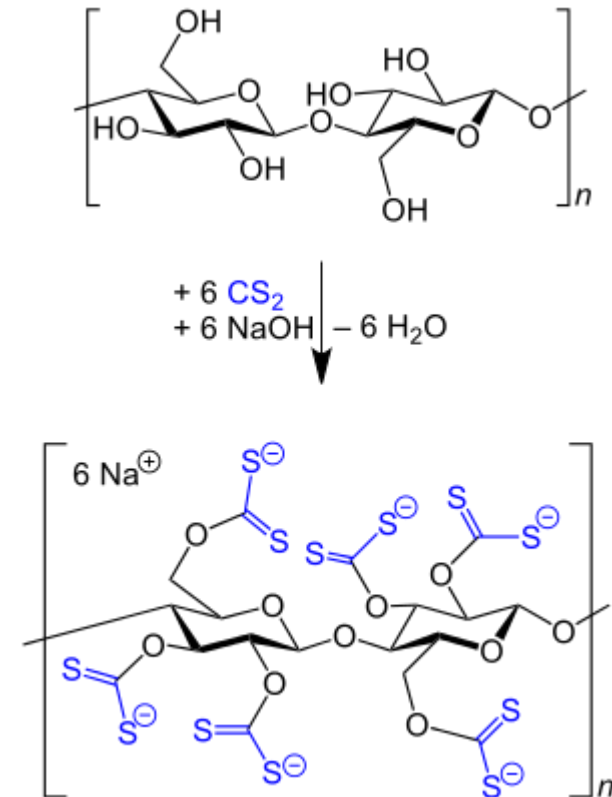
Bakterijska

Primjena celuloze

- Celuloza za industrijsku primjenu se **većinom dobiva iz drvene pulpe i pamuka**, cijena bakterijske celuloze je previsoka za komercijalnu primjenu na većoj skali
- **Celuloza**
 - ❑ glavni **sastojak papira i kartona**, **električni izolacijski papir** u transformatorima, kablovima, i drugoj električnoj opremi
 - ❑ celulozna vlakna su **sastojak tekstila**
 - ❑ neaktivna punila u tabletama lijekova, topljivi derivati celuloze se koriste kao emulgatori, ugušćivala i konzervansi u prerađenoj hrani (različiti E brojevi)
- **Bakterijska celuloza**
 - ❑ **ultra-snažni papir**, akustične membrane u Hi-fi zvučnici (Sony Corporation), aditivi u kozmetičkoj industriji
 - ❑ u **medicini** – oblozi za rane, posebno u slučaju opekline, koštani umetci i ostalo inženjerstvo tkiva

Modifikacija celuloze

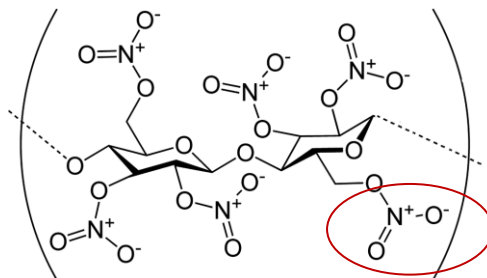
- Kemijski modificirana se koristi u proizvodnji **viskoze (rajon)** – tekstilno vlakno
- Viskoza je **treće najkorištenije tekstilno vlakno** na svijetu, imitira osjet i teksturu prirodnih vlakana poput svile, vune i pamuka
- **Celofan** je identičan kemijskim sastavom viskozi ali se prede u slojeve
- Ostali derivati celuloze se koriste za fotografske filmove, **adhezive, eksplozive, ugušćivala za hranu**, i u premazima otpornima na vlagu



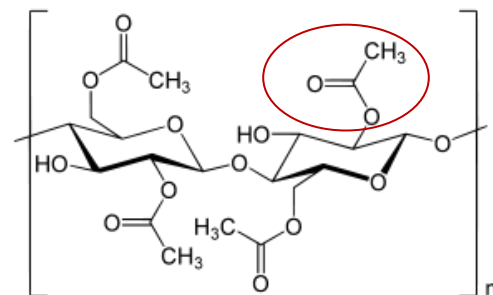
Celuloza se otapa u NaOH i tretira s CS_2 kako bi se konvertirala u **VISKOZU (rajon)**

Modifikacija celuloze

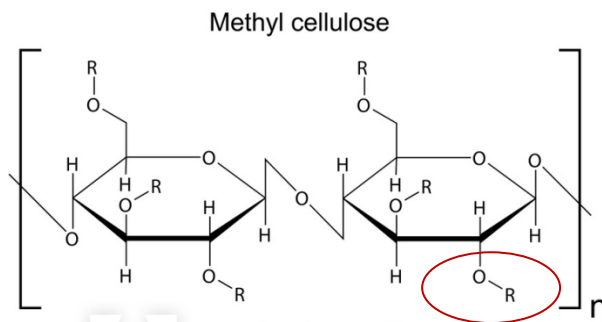
- **Nitroceluloza** – modificirana nitratnom kiselinom, za eksplozive



- **Celulozni acetat** – modificirana octenom kiselinom, za fotografske filmove, premaze



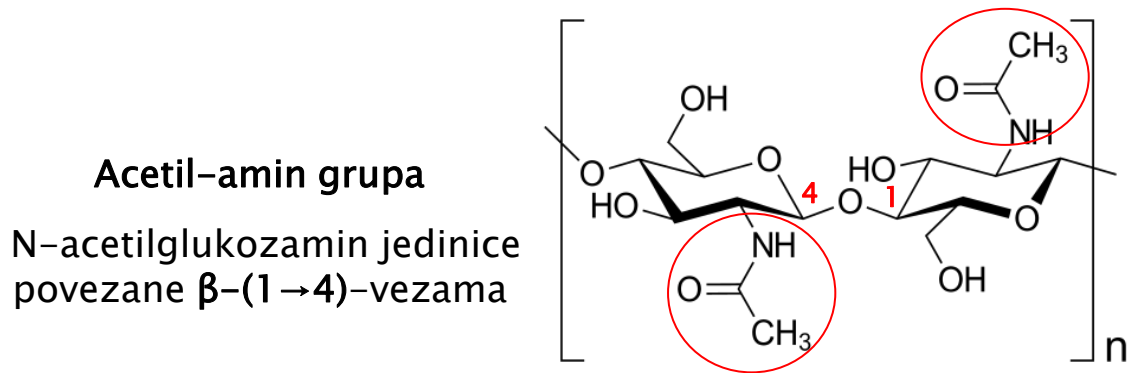
- **Metil celuloza** je vodotopljiv adheziv i vezivo (premazi)



$\text{R} = -\text{CH}_3$ metil

Hitin

- Od grčke riječi *hiton*, što je vrsta odjeće (tunike)
- Polisaharid načinjen od modificirane **glukoze**

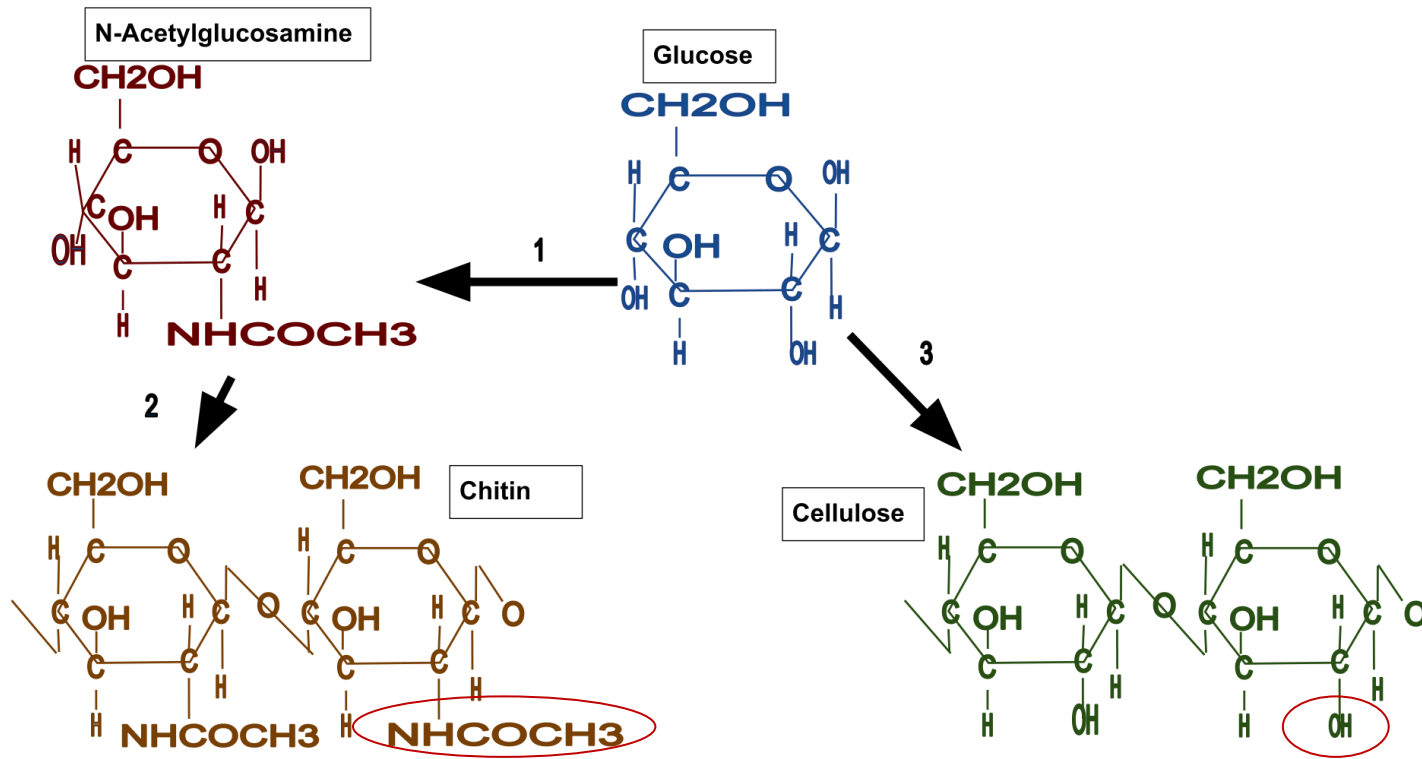


- Nalazi se u **egzoskeletonu insekata** (krila), **staničnim stijenkama gljiva**, i **oklopu rakova i školjki**
- Po **rasprostranjenosti**, hitin je **drugi** nakon celuloze
- **Preko 1 milijarde tona hitina** se proizvede biosintezom svake godine u **organizmima**
- U egzoskeletonu je uvijek povezan s **nekim proteinima**, ne postoji samostalan
- U rakovima je dio kompozitnog materijala: **hitin (20–40 %)**, **protein (20–30 %)** i **CaCO₃ (oko 30 %)**, tvrdi materijal nego čisti hitin



Hitin

- Celuloza/hitin razlika – hidroksil grupa na svakom monomeru je zamijenjena s acetil–amin grupom



U staničnim stijenka rakova i insekata

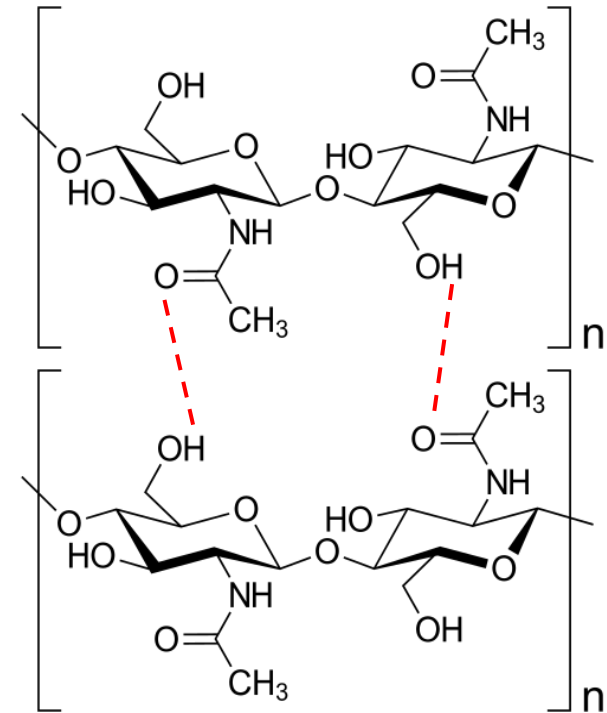
U staničnim stijenka biljaka

Hitin

- Molekule hitina su vlaknaste, a sekundarne interakcije tvore **kristalnu formu**
- Formiranje **vodikovih veza** između molekula hitina (slično kao celuloza)

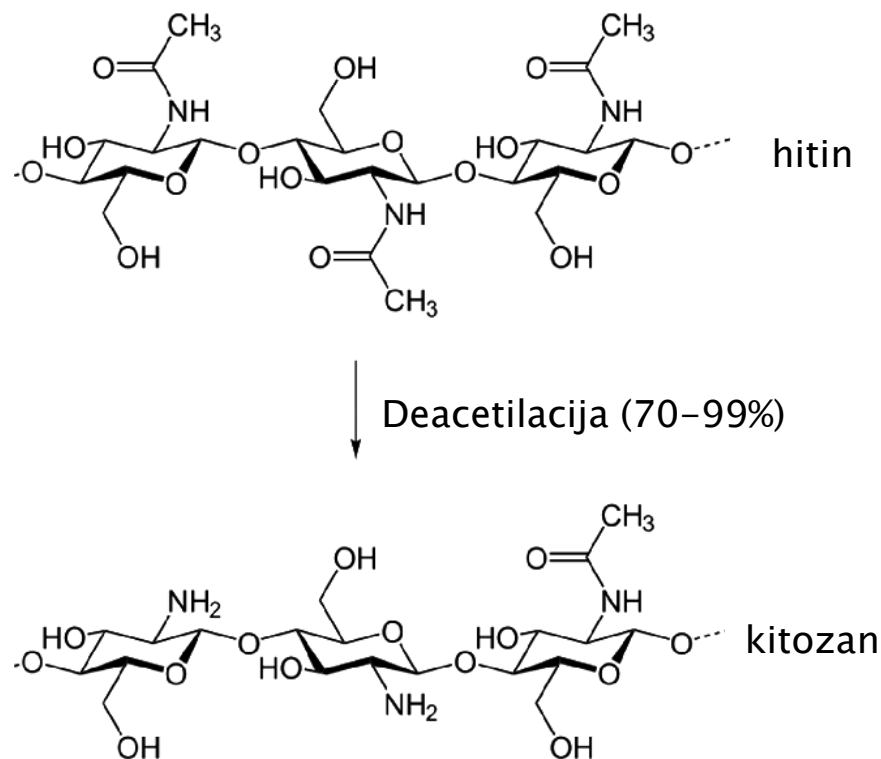
Svojstva

- Biorazgradljiv i biokompatibilan
- **Niska topljivost** (otežava primjenu)



Hitin/kitozan

- Obično se hitin modificira deacetiliranjem (12,5 M NaOH) u **kitozan** topljiv u vodi, ima široku primjenu u različitim područjima
- **Agrikultura i hortikultura** – za obranu biljaka od nametnika i povećanje prinosa
- Za ojačavanje papira
- **Medicina** – obloge rana, za poboljšanu dostavu lijekova
- Kao aditiv u obradi voda (flokulant)
- Biorazgradljiva antimikrobna ambalaža za hranu



Hitin → kitozan???

Imenje i nazivlje u kemiji i kemijskom inženjerstvu, Kemija u industriji **62** (11–12) 450–451 (2013)
Prof. dr. sc. Jelena Macan

Hajka na χ

- Naziv hitin izveden je iz grčke riječi hiton ($\chi\iota\tau\omega\nu$)
- Na engleskom se ti nazivi (chitin i chitosan) izgovaraju s početnim k
- Kako se u hrvatskom transkribiraju riječi koje sadržavaju grčko slovo χ ?
- χ se čita kao hi, a pravopis za transkripciju sa starogrčkog daje: $\chi \rightarrow h$

Ahilej	psiha	shema	tehnika	arhiv	tahion	monarhija
Αχιλλεύς	ψυχη	σχημα	τεχνη	αρχειον	ταχυς	αρχω

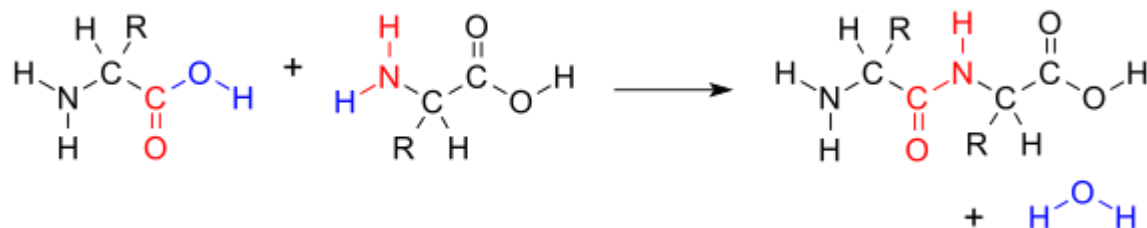
Ali!!

Krist	kaos	kolera	škola	kemija	krizantema	orkestar
Χριστος	χαος	χολερα	σχολη	χημεια	χρυσος	ορχηστρα

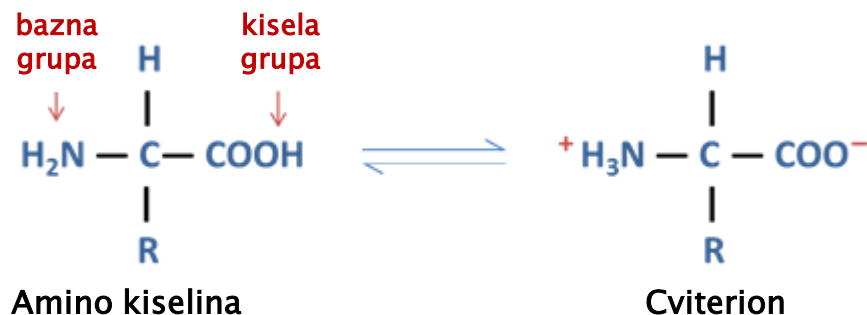
- Google: hitozan (71.600), kitozan (21.500)
- Hrvatski znanstveni i stručni članci većinom rabe kitozan

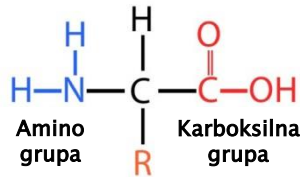
POLIPEPTIDI

- **Peptidi** – biomaterijali koji se sastoje od ponavljajućih jedinica aminokiselina povezanih peptidnom vezom
- Peptidi nastaju kondenzacijskom reakcijom



- **Uobičajeno** u ionskom obliku – **cviterioni**
- Sadrže amino grupu (baza) i karboksilnu grupu (kiselina)
- -NH_2 grupa je snažnija baza i veže H^+ iz -COOH grupe i nastaje cviterion (tj. amino grupa deprotonira karboksilnu kiselinu)





20 najčešćih aminokiselina s označenim R grupama

- Svaka aminokiselina ima drugi atom ili grupu atoma vezanu na centralni atom, poznatu kao **R grupu**, koja određuje vrstu amino kiseline
- Npr. ako je R grupa H atom, onda je kiselina **glicin**, ako je metil (CH₃) amino kiselina je **alanin**
- Svojstva R grupe određuju kemijsko ponašanje kiseline
- Podjela:
 - ❑ Nepolarne i hidrofobne
 - ❑ Polarne i hidrofilne
 - ❑ Električno nabijene (kisele i bazne)

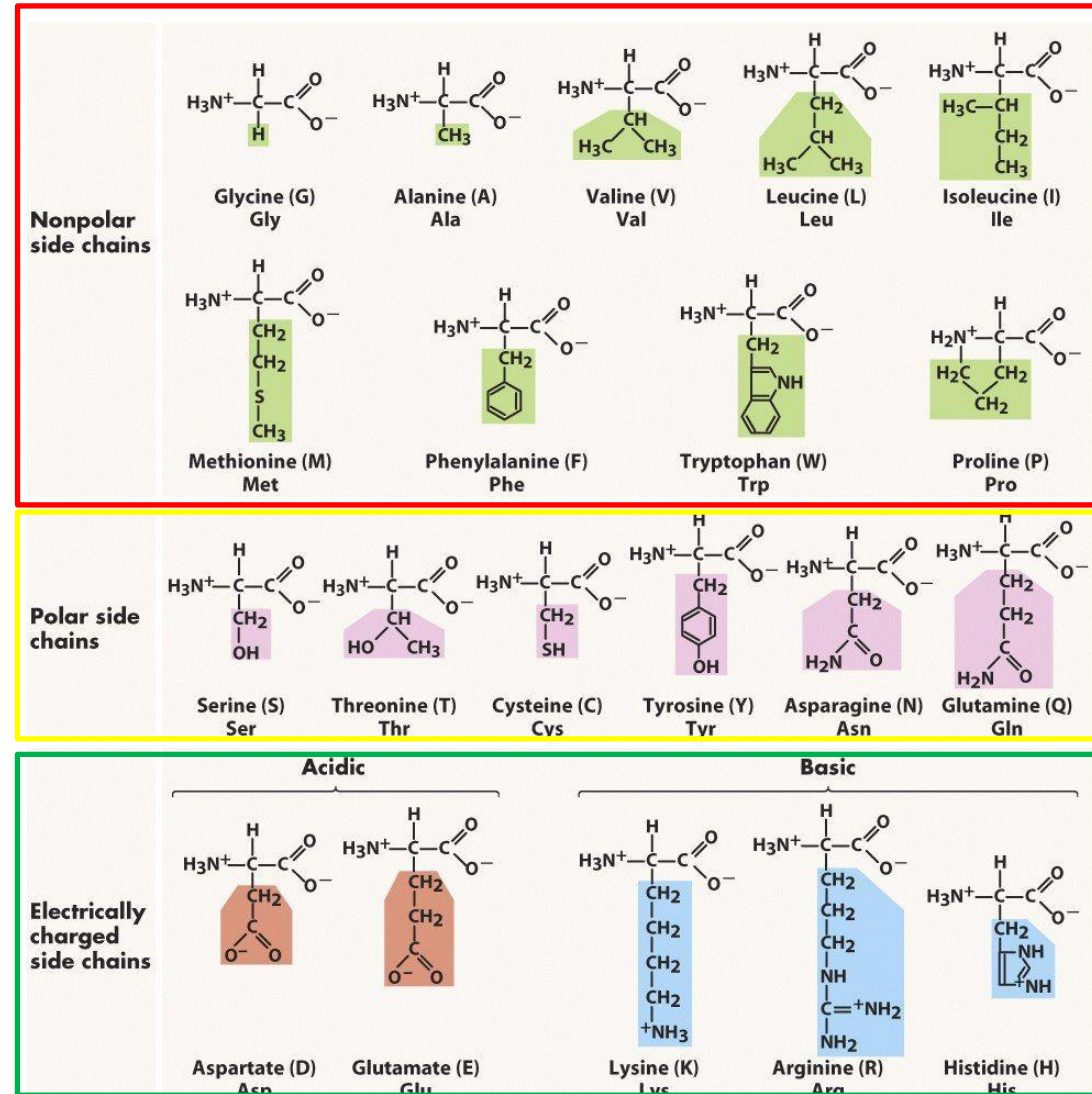
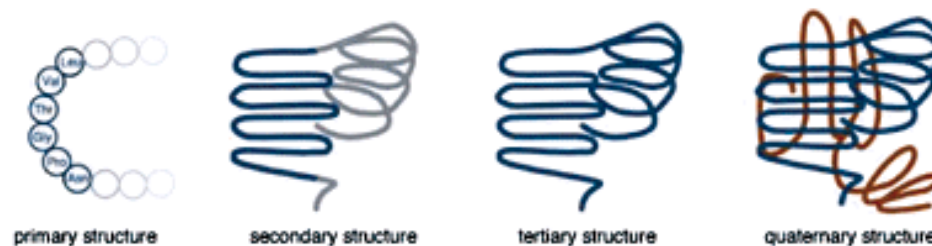


Figure 3-5 Biological Science, 2/e

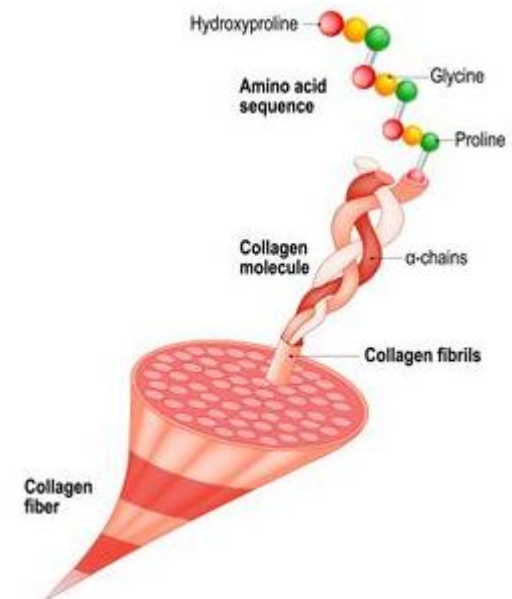
© 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Lanci od **manje od 10–15** aminokiselina se nazivaju **oligopeptidi**, a polipeptidi su duži, kontinuirani i nerazgranati peptidi
- Polipeptidi koji sadrže **više od približno 50** aminokiselina se nazivaju **proteini**, granična veličina koja razlikuje peptide, polipeptide i proteine su približne i nisu strogo definirane
- Jedan lanac **proteina je generalno veličine od 50 do 1000** aminokiselina
- U strukturi proteina razlikujemo primarnu, sekundarnu, tercijarnu i kvartarnu strukturu

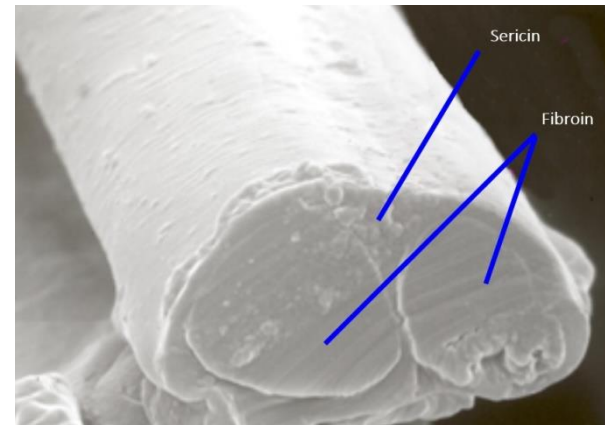
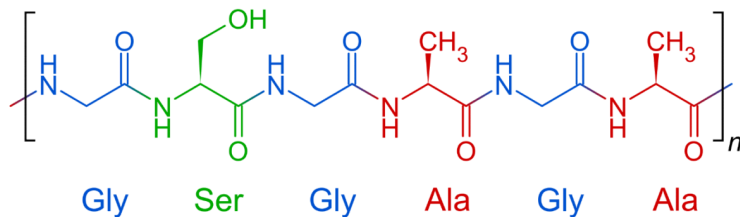


- **primarna** – veličina i struktura jedne molekule
- **sekundarna** – odnosi se na **sekundarne veze** duž lanca (H veze)
- **tercijarna** – odnosi se na **oblik segmenta molekula**
- **kvartarna** – opisuje proteine koji se sastoje od **više od jednog lanca polipeptida**

- **Kolagen, svila, keratin, kazein** – polipeptidi koji se koriste kao materijali
- **Kolagen** – koža se sastoji od kolagena, **25 % svih proteina** u tijelu čovjeka je od kolagena, nalazi se u vezivnom tkivu (hrskavica, kosti, ligamenti)
- Sastoji se od tri lanca polipeptida, koji su čvrsto spiralno povezani u trostruku spiralu
- Ponavljajuća sekvenca od 3 aminokiseline, **otprilike svaka 3. je glicin, ostale su prolin i hidroksiprolin**
- Hidroksiprolin nastaje uz prisustvo vitamina C, Nedostatak usporava proces nastajanja kolagena → skorbut
- **Upotreba:** odjeća (koža), obnova tkiva (umjetna koža – opekline), obloge rana, 3D bioprintanje umjetnog tkiva



- **Svila** – prirodno proteinsko vlakno, glavna upotreba kao **tekstilno vlakno**
- Dobiva se iz čahura dudovog svilca i nekih vrsta pauka
- Sastoji se od proteina **fibroina** i **sericina** gdje sericin djeluje kao adhezivni sloj između dva fibroinska filamenta
- **Fibroin** je polipeptid gdje su amino kiseline (većinom **alanin** i **glicin**) povezane peptidnim vezama, a njegovi paralelni lanci povezani su vodikovim vezama, koje uzrokuju nastajanje kristalne strukture a koja kod svile daje jedinstvenu fleksibilnost i sjaj

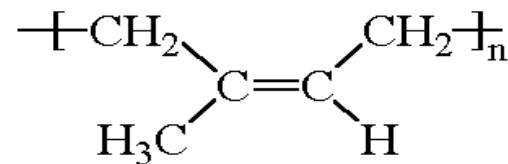


- **Dobivanje svile** – iz čahure dudovog svilca (*Bombyx mori*)
- Svilac iz žlijezda izlučuje fibroin koji otvrdnjava na zraku i sericin koji povezuje dva fibroinska vlakna i time stvara čahuru
- Tijekom izgradnje čahure okrene se oko 300.000 puta i proizvede oko 1 km filamenta
- Kako se izlijevanjem iz čahure uništava vlakno, čahure se ubacuju u vruću vodu ili izlažu vrućem zraku što omekšava sericin i omogućuje izvlačenje vlakna
- Kako se tim postupkom ubija larva pokušalo se izvlačiti vlakno kako ga kukac stvara, ali bi ga u tom slučaju okinuo i nije se moglo dobiti vlakno duže od 6 m
- Svaka čahura stvara jedno vlakno prosječne dužine oko 350 m vlakna
- Potrebno je 2500–3000 čahura kako bi se proizvelo 1 m gotovog vlakna svile



PRIRODNA GUMA

- Nastaje biosintezom biljaka s ponavljajućom jedinicom *cis*-1,4 -izopren (kaučuk)
- Ponavljajuća jedinica iste kemijske strukture se koristi za sintezu **sintetskog polimera**
- Čisti ugljikovodik, samo s jednom ponavljajućom jedinicom
- Dobiva se iz drveta **Kaučukovca** (*Havea brasiliensis*) skupljanjem lateksa
- Korišten već u 15. stoljeću od strane **Maja i Asteka**, radili su obuću otpornu na vodu
- Oko 25 milijuna tona gume se proizvede svake godine, 30 % je prirodno



cis-1,4-polizopren



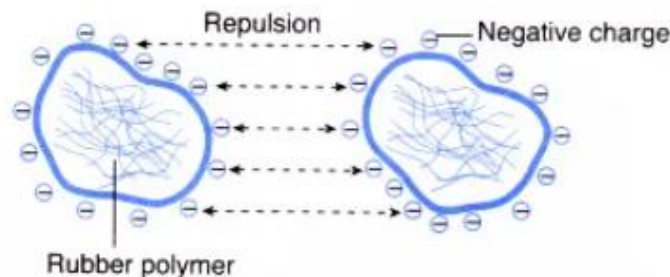
Kora se zarezuje i lateks se skuplja u posude

Prirodna guma

- **Prirodni lateks** dobiven iz **Kaučukovca** je vodeni serum koji se sastoji od:
 - ❑ 60 % vode
 - ❑ 35–40 % gumenih čestica
 - ❑ drugih tvari: proteini, šećeri, anorganske soli i smole

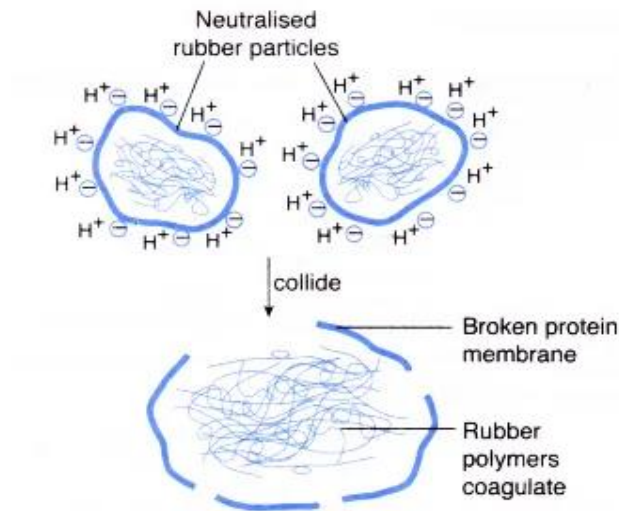


- Svaka gumena čestica se sastoji od polimera prekrivenog slojem zaštitne proteinske membrane
- Negativni naboj se nalazi na površini membrane, **svaka gumena čestica je negativno nabijena**. Negativno nabijene čestice se odbijaju što sprječava koagulaciju (pri pH 6,5–7,0 lateks je stabilan)



Prirodna guma

- Kiseline poput mravlje ili octene se dodaju u lateks kako bi **koagulirao na pH 4,8**
- H^+ ioni iz kiseline neutraliziraju negativni naboj na površini membrane i nastaju neutralne čestice
- Kada te neutralne čestice dođu u kontakt vanjska proteinska membrana se raspada
- **Gumeni polimer počinje koagulirati i stvarati veće čestice koje precipitiraju iz lateksa**



Guma koagulira, izdvaja se iz vode i dalje prerađuje

Prerada prirodne gume

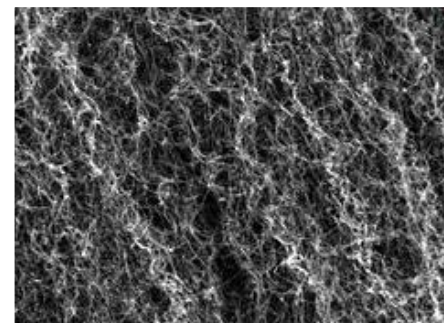
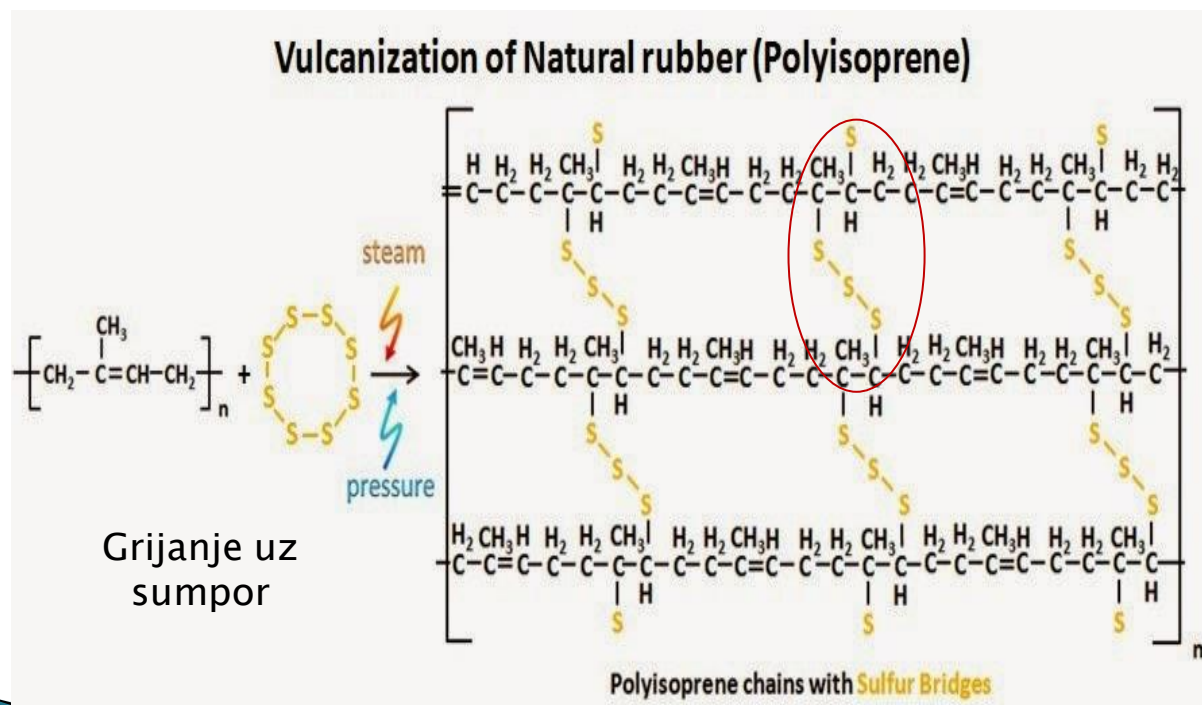
- Nakon koagulacije guma se **prerađuje na dvovaljcima u plahte**
 - ❑ dvovaljci rotiraju u različitim smjerovima različitim brzinama
 - ❑ dobiju se gumene plahte debljine 4–5 mm
- **Suhi dimljeni kaučuk** (Ribbed smoked sheets)
 - ❑ **suše** se 4 – 7 dana u velikim sušarama gdje se dime (peći na drva ili ulje)
 - ❑ dim djeluje kao fungicid, na temp. 55 °C (stabilizira gumu, niže temperature ne djeluju na gljivice)
- **Bijela krepa** (Pale creps)
 - ❑ žuti pigment karotenoid se uklanja izbjeljivanjem prije koagulacije
 - ❑ suše se u sušnicama bez dima
 - ❑ dobivene plahte su **bijele** zbog uklanjanja karotenoida – kvalitetnija vrsta gume

koagulat



Vulkanizacija

- Proces umrežavanja u kojem se polimerni lanci **kemijski povezuju**, uobičajeno **sumporom (S_8)**, **peroksidom**, ili drugim, rezultirajući nastankom 3D mreže
- Čađa se često koristi kao aditiv kako bi poboljšala čvrstoću, posebno u gumama za vozila na koja se koristi oko 70 % (~9 milijuna tona) proizvodnje čađe



Vulkanizacija

- **Umrežena guma**
 - ❑ plastična svojstva prelaze u visoko elastična
 - ❑ ne može se otopiti u organskim otapalima
 - ❑ ne može se rastaliti grijanjem
- **Proces vulkanizacije se odvija paralelno s procesom prešanja i oblikovanja konačnog proizvoda**



PROCES VULKANIZACIJE

- ❑ visoka temp. (160 – 180 °C)
- ❑ vrijeme (5 – 20 min)

Primjena prirodne gume

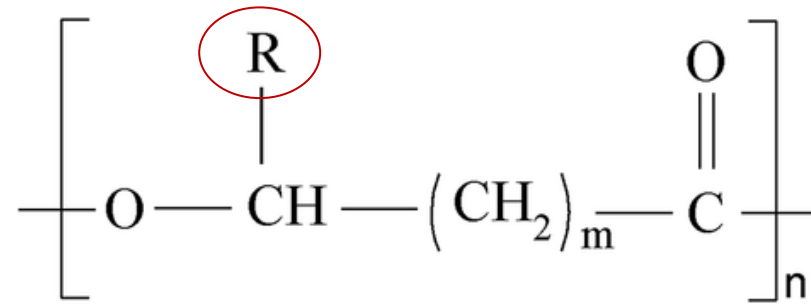
- Neumrežena guma se koristi kao adheziv i izolacija
- Vulkanizirana guma ima znatno više primjena
- Zbog otpornosti na trošenje **mekše** vrste guma se koriste za **gazne površine guma za vozila i pokretne trake**, dok se **tvrđe gume** koriste za **kućišta pumpi i cjevovode**
- Fleksibilna i elastična – za amortizere i različite prigušivače vibracija
- Niska permeabilnost za plinove – u proizvodnji zračnih crijeva, balona i lopti
- Otpornosti na vodu i mnoge tekuće kemikalije – upotreba u **kišnoj obući, ronilačkoj opremi, kemijske i medicinske cijevi, obloga za tankove, procesnu opremu i željezničke cisterne**

POLIHIDROKSIALKANOATI (PHA)

- Linearni poliesteri proizvedeni u prirodi **mikrobnom/bakterijskom fermentacijom** glukoze iz kukuruznog škroba, šećera ili lipida
- Kada se proizvedeni bakterijski PHA su biopoliesteri koji se u stanicama **koriste kao izvor energije** živih organizama
- PHA je prvi put otkriven 1925. u *Bacillus megaterium* u obliku **poli(3-hidroksibutirata)** (PHB)
- Više od **150** različitih monomera se može kombinirati unutar ove grupe kako bi nastao materijal **vrlo različitih svojstava**
- Mogu biti **termoplastični ili elastomerni materijali**, talište **40–180 °C**

Polihidroksialkanoati (PHA)

➤ Generalna molekularna formula PHA



$-\text{CH}_3$	metil	poli(3-hidroksi- butirat) (P3HB)
$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	etil	poli(3-hidroksi- valerat) (PHV)
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	propil	poli(3-hidroksi- heksanoat) (PHH)
$-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	pentil	poli(3-hidroksi- oktanoat) (PHO)
$-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	nonil	poli(3-hidroksi- dekanat) (PHD)

Polihidroksialkanoati (PHA)

➤ Svojstva

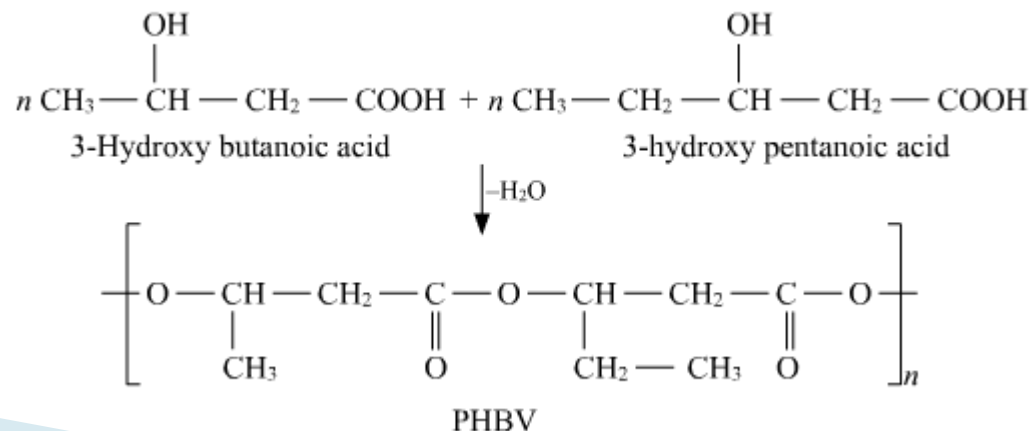
- ❑ varira ovisno o sadržaju monomernih jedinica i konačne polimerne strukture
- ❑ T_g od -50 °C do 4 °C , T_m od 40 °C do 180 °C
- ❑ mogu se prerađivati na standardnoj opremi za preradu
- ❑ UV stabilni, suprotno od druge bioplastike poput PLA
- ❑ kristalnost između 5 i 70%
- ❑ **biorazgradljivi** i **biokompatibilni** (nisu toksični i kompatibilni s ljudskim tkivom)

➤ Primjena

- ❑ **biomedicinski** sektor
- ❑ inženjerstvo tkiva
- ❑ bioimplantati
- ❑ dostava lijekova
- ❑ kirurške obloge rana

Poli(3–hidroksi–butirat) (P3HB)

- Svojstva slična polipropilenu (PP)
 - ❑ niska permeabilnost kisika i dobra UV otpornost
 - ❑ biokompatibilan i prikladan za medicinsku primjenu
 - ❑ slaba otpornost na kiseline i lužine
 - ❑ **netopljiv u vodi** i relativno otporan na hidrolitičku razgradnju (druga biorazgradljiva plastika je topljiva u vodi i osjetljiva na vlagu)
- Poli(3–hidroksibutirat–ko–3–hidroksivalerat) **kopolimer PHBV**
- PHBV se koristi u posebnom pakiranju, ortopedskim uređajima i u kontroliranom otpuštanju lijekova



BIOBAZNI POLIMERI

- **Biopoliesteri**
 - ▣ Polilaktid/polimljična kiselina (PLA)
- **Poliamid 11** – dobiven iz prirodnog ulja (ricinusove sjemenke)
- **Biopolietilen** – dobiven iz šećera iz šećerne repe i kukuruza
- **Sirovina za njihovu sintezu su biomonomeri dobiveni iz različitih vrsti biljaka**
- **Intenzivno se istražuju kako bi zamijenili sintetske polimere koji nisu biorazgradljivi**

Polilaktid (PLA)

- Sintetizira se iz **biomonomera mliječne (laktidne) kiseline** ili cikličkog dimera **laktida**
- Izvor je fermentirani biljni škrob iz kukuruza, kasave, šećerne trske ili šećerne repe
- Biorazgradljivi **termoplast** – linearni poliester
- **Biorazgradljivi u uvjetima industrijskog kompostiranja** – kemijska hidroliza nakon čega slijedi mikroba razgradnja
- U uvjetima industrijskog kompostiranja (60 °C), otprilike **pola PLA se razgradi u H₂O i CO₂ u 60 dana**, ostatak se razgrađuje znatno sporije, brzina ovisi o stupnju kristalnosti
- Bez potrebnih uvjeta vrlo spora razgradnja, slična sintetskoj plastici

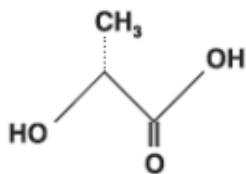
Polilaktid (PLA)

➤ Dvije metode sinteze PLA :

- 1) direktna polikondenzacija mliječne kiseline
- 2) Polimerizacija otvaranjem prstena cikličkog dimera laktida

1)

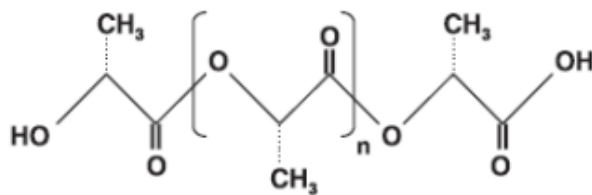
Kondenzacijska
polimerizacija



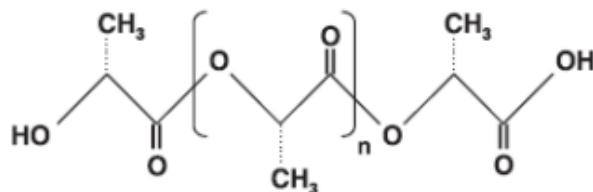
Mliječna kiselina

Kondenzacijska
polimerizacija

$-H_2O$

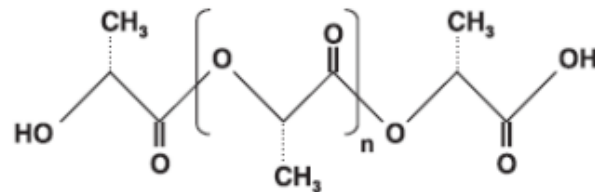


PLA niskih molekulskih masa
 $M_w = 1.000 - 5.000$



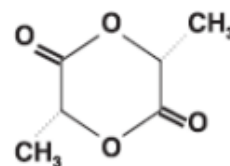
PLA niskih molekulskih masa
 $M_w = 2.000 - 10.000$

Sredstvo za povezivanje
kraćih lanca



PLA visokih molekulskih masa
 $M_w = >100.000$

Polimerizacija
otvaranjem prstena



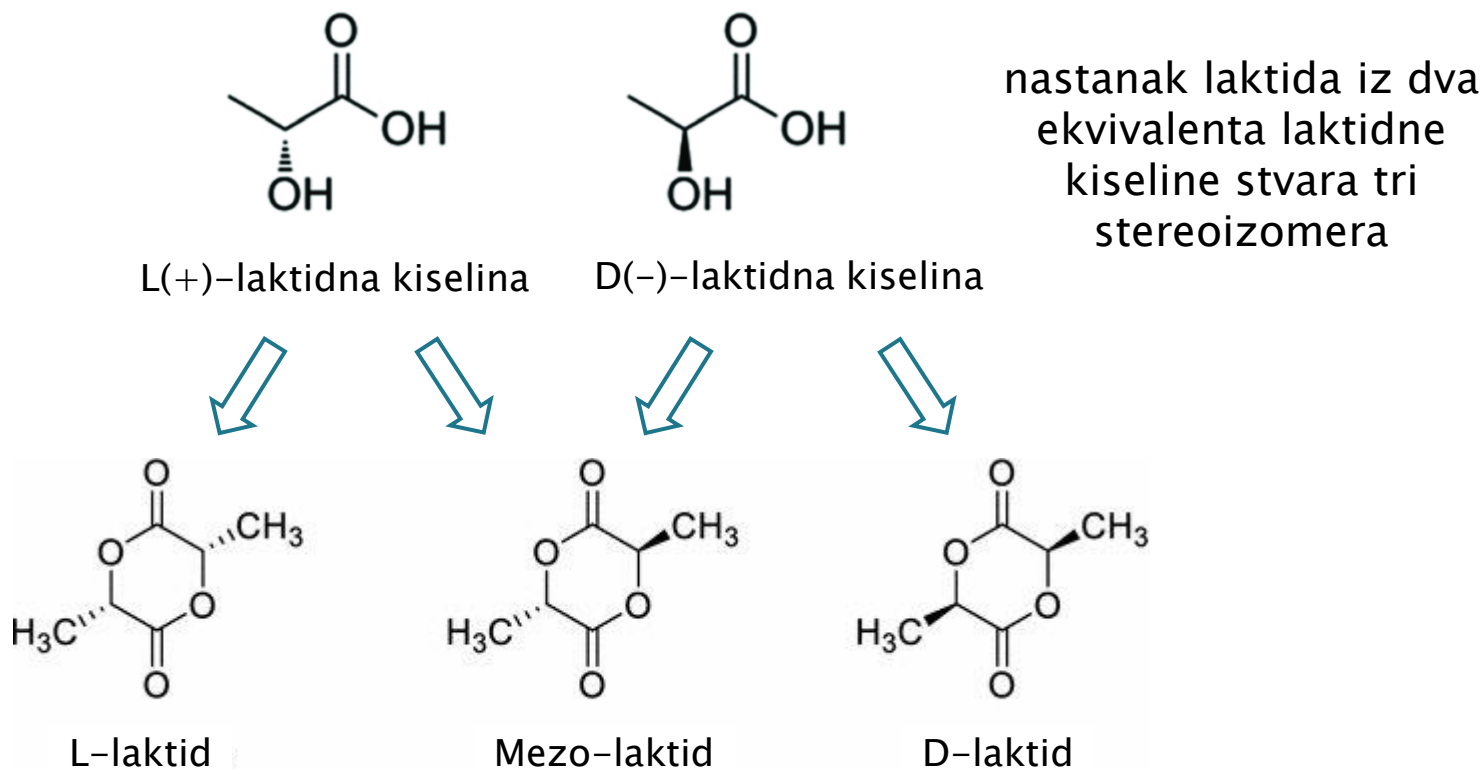
Laktid

Depolimerizacija

2)

Polilaktid (PLA)

- Laktidna kiselina daje 3 vrste monomera laktida za sintezu PLA



- Zbog toga, nastala PLA ima različitu strukturu i svojstva

Polilaktid (PLA)

➤ Nekoliko vrsta PLA:

- ❑ **PLLA** (Poli(L-laktid)), produkt polimerizacije L-laktida
- ❑ **PDLA** (Poli(D-laktid)), produkt polimerizacije D-laktida
- ❑ **PDLLA** (Poli(D,L-laktid)), racemična mješavina=jednaki udjeli L- i D-enantiomera kiralne molekule

➤ Amorfni staklasti, do semi-kristalnog i visoko kristalnog polimera, ovisno o vrsti PLA (PDLA je visoko kristalni)

- ❑ T_m (talište) = 130–180 °C
- ❑ T_g (staklište) = 60–65 °C
- ❑ Mehanička svojstva PLA su između svojstava PS i PET

➤ Primjena

- ❑ **Potrošački proizvodi** – posuđe za jednokratnu upotrebu, pribor za jelo, kućišta kuhinjskih uređaja i elektronike, vreće za kompost, pakiranje hrane
- ❑ **Automobilski dijelovi** – podni tepisi, paneli
- ❑ **Medicinski biorazgradljivi implantati** – sidra, vijci, pločice, mrežice
- ❑ **PLA je najkorišteniji plastični filament u 3D tisku!**