

Biopolimeri – novi ili stari materijali?

Priredila: Đurđica ŠPANIČEK

Biopolymers- new or old materials?

Very often bio-based polymers are considered as new materials. It should be remembered that the first of polymeric materials ever were bio-based. Here is a short review of bio-based polymers history beginning almost 3,500 years ago with natural rubber until the 20th century.

Uvod

Govoreći o biopolimerima kao novim materijalima, događa se slično kao svojedobno s kompozitnim materijalima, o kojima se u drugoj polovini 20. stoljeća naveliko pisalo kao o *novim* materijalima zaboravljajući pritom da se radi samo o usavršenim, naprednim materijalima i da su, prema definiciji, takvi materijali spominjani još u biblijsko doba. Svakako, komponente ondašnjih i današnjih kompozita bitno su različite. I biopolimeri se smatraju *novim* i *modernim* materijalima iako su i oni veoma dugo u uporabi. Moderna industrijska uporaba organskih makromolekulnih materijala počela je oko 1850. velikom skalom proizvoda upravo od biomaterijala: vulkaniziranoga kaučuka, celuloznog nitrata i celuloznog acetata. U knjizi *Practical Plastics Illustrated* iz 1947. godine navedeno je: *Dva od mnogih istaknutih i dalekosežnih događaja modernog svijeta bila su otkrića parkezin 1864., plastike celuloznog tipa koju je pronašao engleski kemičar Alexander Parkes, te 1907. Baekelandovo otkriće bakelita. Tomu treba dodati proizvodnju umjetnog rogovlja iz mliječnih proteina, kazeina, koje se proizvodilo sve do kraja 19. stoljeća, i imate temelje na kojima je izgrađena velika plastičarska industrija.*¹

No spomenuti parkezin i kazein nisu bili prvi biopolimeri.

Bioguma

Prvi tehnički uporabljiv proizvod u današnjem smislu pojma biopolimer je modificirani kaučuk. Prema spoznajama istraživača s *Massachusetts Institute of Technology*, drevni su stanovnici Srednje Amerike proizvodili gumu od lateksa oko 3 500 godina prije modernog pronalaska vulkaniziranja te su pravili različite smjese za različite primjene (slika 1). Do toga otkrića prvim proizvođačima biopolimera smatrani su Kinezi, koji su već od 1122. do 255. godine pr. n. e. rabili različite prirodne smole građene od kompleksnih organskih makromolekula, dakle biopolimera, za lakiranje različitih proizvoda, a koje se mogu smatrati pretečom *šelaka*, biopolimera koji se i danas rabi u industriji namještaja.



SLIKA 1 – Aztečki bog Xiuhtecuhtli nudi gumene lopte za ceremoniju²

Biopolimer kaučuk naziv duguje domorocima s područja Amazone i u prijevodu bi značio *drvo koje plače*. Naime, zarezivanjem kore kaučukovca izlazio bi bijeli sok koji je podsjećao na suze pa otuda naziv. Domoroci nisu samo izumili gumu nego su i usavršili sustave kemijske obrade za dobivanje različitih svojstava gume. Rezultat je bila čvrsta guma otporna na trošenje za proizvodnju potplata sandala, loptica za igre ili za rastezljive trake.

Ljepljiva kapljevinna sušila se u krhu čvrstu tvar, prirodni lateks, koji sadržava uljasti izopren, te je miješana sa sokom biljke *Ipomoea alba* (slično slaku vinove loze). Prvi *polimeričari* tog doba smješavali su smjesu do pretvorbe u bijelu masu koju su rukama praoblakovali u gumene lopte i slične artefakte.

Proces je sličan današnjoj vulkanizaciji jer je dodani sok dovodio do umreživanja polimernih molekula. Drevni stanovnici Srednje Amerike imali su dovoljno vremena usavršiti svojstva jednostavnom primjenom pokusa i pogreške, dakle običnom empirijom. Do dolaska španjolskih osvajača proizvodili su do 16 000 gumenih lopti godišnje te velik broj gumenih kipova, sandala, vrpca i traka. Neke od tih lopti različitih promjera pronađene su u arheološkim nalazištima u Meksiku (slika 2). Najstarija datira još od 1 600 godina prije nove ere. Te su lopte bile važne za ceremonijalne igre, a uključivale su kladenje za zemlju, robove i ostale vrijednosti.



SLIKA 2 – Čvrsta gumena lopta slična onoj kojom su se koristili Azteci iz nalazišta Kaminaljuyu, 300 godine pr. n. e.²

Lateks, sok drveta kaučukovca, postao je poznat u Europi već u 18. stoljeću, nakon što je francuski istraživač poslao prve uzorke za istraživanje. Tijekom puta do Europe sok je koagulirao pa ga je trebalo ponovno otopiti. U početku je jedino poznato otapalo bilo svježe destilirano terpentinsko ulje. Godine 1761. uspjelo je jednom Francuzu iz takve otopine pripremiti elastične gumene cijevi i katetere. Nakon što je engleski istraživač Joseph Priestley izumio gumicu za brisanje, došao je kaučuk u trgovinu i u tom obliku. Već je 1803. u Parizu osnovan prvi pogon za proizvodnju gumenih traka, a 1811. pojavili su se i u Beču prvi proizvodi načinjeni na osnovi prirodnoga kaučuka. No kako u to vrijeme još nije bio poznat proces vulkaniziranja, takvi su proizvodi bili kratka vijeka.

Industrijska proizvodnja gumenih dijelova na osnovi prirodnoga kaučuka

Prvi preduvjet za industrijsku preradu kaučuka ostvario je Thomas Hancock 1819. konstruiravši stroj za plastificiranje kaučuka.³ U tzv. mastikatorima, dakle valjcima, koje su tada još pokretali konji, razgrađivale su se

dugačke molekule izoprena u manje dijelove zbog vlastitog zagrijavanja. Tada se još nije znalo koja je kemijska osnova procesa mastikacije. Škot Charles Macintosh je 1823. patentirao svoj poznati materijal za kabanice: dvoslojni materijal s međuslojem kaučuka. Ubrzo su takvi kišni kaputi postali zaštitnim znakom engleskih putnika. Čak je Sherlock Holmes nosio takav kaput. Ipak, ljeti bi oni postajali ljepljivi, a pri temperaturama ispod $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ vrlo kruti.

Tek 1832. Friedrich Wilhelm Lüdendorff sastavio je prve opaske o djelovanju sumpora na kaučuk. U traženju postupka kojim bi se poboljšala svojstva kaučuka, Nathaniel Hayward 1838. godine sasvim je slučajno otkrio da pri djelovanju sunca na smjesu kaučuka i sumpora dolazi do očvršćivanja površine. Njegov postupak, koji je prijavio za patent, otkupio je Charles Goodyear, a 1844. Thomas Hancock počeo je proizvoditi tvrdu gumu. I, moglo bi se reći, sve ostalo je povijest.

Iako većina *ocem* današnjih pneumatika smatra Johna Boyda Dunlopa, prvenstvo u primjeni pneumatika, ali prije doba automobila, pripada Robertu Williamu Thomsonu, koji je platno zasićeno otopinom kaučuka stavljao na drvene kotače parnih vozila još sredinom 19. stoljeća.⁴

Možda bi još samo trebalo spomenuti jednu od manje poznatih modnih primjena tvrde gume. Od nje su se krajem 19. stoljeća izrađivale umjetne riblje kosti, važni umeci za ovratnike muških košulja i ženske steznike.

Kazein

Drugi od davnina poznat biopolimer, preciznije bioduromer je kazeinska smola, poznatija kao umjetno rogovlje,⁵ dobivena umreživanjem mliječnih bjelančevina. Do tada upotrebljavano rogovlje za svjetiljke ili intarzije dobivalo se uparavanjem govedskih rogova, što je bio vrlo zahtjevan postupak. To je rogovlje pokazivalo sklonost savijanju, što je bilo posebno nezgodno kod intarzija jer bi takvi dijelovi onda iskakali iz cjeline.

Primjer starog recepta za dobivanje takvih kazeinskih smola pronašao je Georg Schnitzlein³ u sklopu istraživanja za svoju disertaciju. Bavarski benediktinac Wolfgang Seidel (1492. – 1562.) ostavio je dva zapisa u kojima je sakupio kemijske, medicinske, metalurške i zanatske recepture i savjete. Znakovito i za ondašnje vrijeme neuobičajeno, svoje zapise obogatio je doslovnim citatima onako kako su mu kazivali.

U svojem zapisu spominje bezbojnu, prozirniju kazeinsku smolu, *prozirnu tvar kao rog*. Izjava je preuzeta od Bartolomea Schobingera (1500. – 1585.), koji je svojedobno, zahvaljujući uspješnom djelovanju kao trgovac željezom, čelikom i bakrom, postao jedna od najbogatijih osoba u švicarskim kantonima. Na početku recepta za dobivanje kazeinske smole navedene su prednosti *...kao rogovlje, koje se može oblikovati, a ostaje prozirno*.

Na kraju recepta navodi da se s tim rogovljem može raditi *što god se poželi*. Umjesto mukotrpnog umetanja dijelova u intarzije, one su se mogle jednostavno zaliti smolom. Za postizanje različitih boja pod umjetno se rogovlje umetao papir u boji.

Današnjim rječnikom recept bi glasilo: treba uzeti masni sir, usitniti ga, staviti u kotao, dodati vodu i pustiti da vrije jedan dan, maknuti ga tada s vatre, ohladiti, ostaviti da se slegne gusta tvar, a bijelu tvar kao mlijeko odliti. Postupak treba ponavljati toliko dugo dok se ne prestane stvarati bijela tvar. Na dnu ostaje tvar žilava kao rog, koja se ubaci u vruću lužinu i još topla oblikuje. Zajedno s kalupom uroni se u hladnu vodu u kojoj se očvrstne i ostane prozirna.

Osnovna sirovina za dobivanje kazeina su mliječne bjelančevine, dakle uklapa se u današnju definiciju biopolimera, preciznije bioplastike. U razdoblju od 15. do 18. stoljeća umjetni materijali bili su samo, uz različite dodatke, modificirani prirodni materijali, ono što bi se prema današnjoj definiciji smatralo određenom vrstom biomaterijala.

Celulozni proizvodi

Ali tijekom događaja to je promijenio. Devetnaesto stoljeće je stoljeće imitacija i zamjenskih materijala. U novinskom napisu iz 1889. vezano uz *Svjetsku izložbu* u Parizu piše: *Sve od željeza – to je deviza današnjice. Sve od ljepenke – to je deviza sutrašnjice. K tome još i celuloza, koje se nudi u različitim varijantama, jer se može savijati, odgovara svim zahtjevima, svim prigodama i može preuzeti sve uloge*.³ Očito je autor teksta bio pod utjecajem velikog broja celulozidnih surogata, tada novih materijala na celuloznoj osnovi. Najava doba ljepenke nije se ostvarila, ali bilo je očito da se na području materijala očekuje neko novo vrijeme. Ono nije došlo preko noći. Postavlja se pitanje zašto u tom razdoblju druge polovine 19. stoljeća više nisu bili dostatni poznati materijali. S tehničkog stajališta odgovor nije jednostavan, jer je većina proizvoda tadašnje kemije polimera (ako se to uopće može tako nazvati!) imala podjednake teškoće pri prerađivanju kao i poznati prirodni materijali.

Objašnjenje se krije u velikim socijalnim promjenama u europskim zemljama. Aristokraciji je pri izgradnji palača bilo važno da je gradnja i oprema prava: skulpture od mramora, bronce ili porculana, namještaj od drva s intarzijama od skupocjenog drva ili bjelokosti. Umjetni je mramor u 18. stoljeću bio skuplji od pravoga.

Odlazak mnogih dinastija pridonio je razvoju građanstva, koje se bogatilo i počelo imitirati plemstvo. Izrada kopija kompliciranoga plemićkog namještaja za građanske salone bila je vrlo skupa pa su se počeli tražiti zamjenski materijali koji bi pojeftinili proizvodnju uz zadovoljavajuće učinke. Jedan od takvih, u to vrijeme dosta raširenih materijala je ljepenka (f. *papiermache*), koja se pripremala od papirne mase, dakle celulozne osnove, uz dodatak boja, gipsa, i od takve su se smjese prešali i nakon sušenja dobivali različiti oblici. Tako su se u to vrijeme dobivale glave za lutke ili imitacije zidnih obloga. Kvaliteta je varirala ovisno o ostalim dodacima, posebno o vezivu, otopini kaučuka ili tutkala, koja je mogla dati različitu tvrdoću ljepenke.³

Za vanjske dekoracije ljepenka je morala biti vodootporna. To se postizalo dodavanjem prije prešanja smjese za impregnaciju koja se pripremljala od natrijeva karbonata, smole drveta, kaučuka i vapna. Ništa ne može bolje opisati lov na surogate u 19. stoljeću od činjenice razvoja receptura za surogate. Tako se u zbirci receptata tehničke kemije nalaze recepture za nadomjestak za ljepenku (dakle surogat surogata). U trgovinama se mogla naći emajlirana ljepenka, čiji je glavni sastojak na površini bio klorocink.

Za razvoj ljepenke važna je i socijalna komponenta. Zbog bijede je došlo do velikih seoba u gradove pa se javila potreba jeftinog stanovanja; krovovi su pokriveni vodonepropusnom ljepenkicom. Krovna ljepenka koju je pronašao Friedlieb Ferdinand Runge još je i danas u uporabi.

Celuloid

Pravu revoluciju izazvalo je otkriće *celuloide* kao zamjene za skupu slonovu kost (bjelokost).³

Slonova kost ili bjelokost je prirodna tvar koja bi uranjanjem u fosfornu kiselinu postajala savitljiva i prešanjem je nastajao oblik koji bi nakon uranjanja u vruću vodu zadržala jer bi ponovno postajala tvrda i kruta. Ona je bila čest element za ukrašavanje različitih predmeta. No sredinom 19. stoljeća bjelokosti je bilo sve manje. Raspisana je nagrada za pronalazak zamjenskog materijala. Christian Schönbein pronašao je 1845. postupak nitriranja celuloze. Već 1865. Alexander Parkes prijavio je prvi patent za dobivanje smole iz nitroceluloze i kamfora (*parkezin*), a četiri godine poslije *Albany Billiard Ball Co.* u SAD-u je počela proizvoditi celuloid prema tom patentu. Bilijar je u to vrijeme bio nacionalna igra na Divljem zapadu pa je postojala velika potražnja za bilijarskim kuglama, za koje bjelokost više nije bila dovoljna. Tu su se kao proizvođači istaknula braća *Hyatt*.

No uskoro se ustanovilo da je celulozid pogodan i za imitaciju drugih materijala. Crvena verzija celulozida ubrzo je postala popularnija od koralja. Vrlo su bile popularne zidne oplata od bojenog celulozida pa su čak izrađeni i neki vrlo poznati umjetnički mozaici, od kojih je jedan takav u Firenci. Druga polovina 19. stoljeća bila je doba surugata u tolikoj mjeri da je to teško shvatljivo iz današnje perspektive.

Važan je bio i razvoj umjetne svile na celuloznoj osnovi: umjetna svila na osnovi nitroceluloze ili bakrena umjetna svila, poznata pod nazivom *bember svila*, od koje su se nekad izrađivale ženske svilene čarape. Naime, 1857. Eduard Schweizer otkrio je otapalo za celulozu pa je ubrzo nakon toga patentiran postupak dobivanja nitroceluloznih vlakana. Unatoč spoznajama o zapaljivim, pa čak i eksplozivnim svojstvima nitroceluloze, bilo je moderno nositi odjeću od te nove tkanine, što je dovelo do mnogih nesretnih slučajeva, pa čak i katastrofa. Ali moda je bila jača od straha. Velik prodor ostvario je francuski kemičar i industrijalac *Hilaire Bernigaud de Chardonnet*, koji je osnovao prvu tvornicu umjetne svile, čiji je proizvod ubrzo postao poznat pod nazivom *chardonnet* svila. *Chardonnet* je na *Svjetskoj izložbi* u Parizu predstavio prvi postupak tkanja *rajona*, što je i danas jedan od trgovačkih naziva za određeni tip acetatne celuloze. Već 1891. uveden je postupak dobivanja viskozne svile, odnosno dobivanje acetatne celuloze, ali je komercijalna proizvodnja počela tek 1919. godine. Acetatne tkanine i danas se često upotrebljavaju, naravno uz suvremene postupke dobivanja i obrade.

Za razliku od acetatne celuloze, nitrirana je celuloza zbog eksplozivne zapaljivosti gotovo iščeznula.

Galalit

Još je jedna bioplastika poznata veoma dugo, premda je danas nestala iz primjene – *galalit*. Još su 1897. Wilhelm Kirsche i Adolf Spittler napravili umjetnu smolu od kazeina i formaldehida.⁵ To je bio izniman materijal zbog dobre tvrdoće i mogućnosti poliranja. Za razliku od celulozida, na njega nije djelovala toplina, ali su se proizvodi trebali oblikovati tijekom nastajanja smole ili se oblik dobivao mehaničkom obradom. *Galalit* je, međutim, imao nedostatak. Zbog krhkosti je često pucao tijekom obrade,

a zbog djelovanja vode dolazilo bi do bubrenja. Ali je zato bio gotovo nezapaljiv i pokazivao je dobra izolacijska svojstva, koja su se u početno vrijeme razvoja elektroindustrije pokazala kao vrlo vrijedna. Pronalaskom sintetskih smola, koje su bile pogodnije kao izolacijski materijal, nestao je iz primjene.

Ostali biopolimeri

Treba spomenuti još neke davno poznate biopolimere. Jedan od njih je linoleum,³ materijal koji se za podne obloge ponegdje rabi još i danas. Pronašao ga je davne 1844. Frederick *Walton* u nastojanju da primjenom laganijeg materijala smanji veliku masu tadašnjih kočija. Linoleum je dobiven, a otuda mu i naziv, impregniranjem tkanina lanenim uljem kojemu je dodano pluteno brašno kao punilo, a sve se to provodilo na valjcima. Nakon sušenja osnove postupak se ponavljao kako bi se postigla željena svojstva proizvoda. Zadnji sloj, kojim se postizala boja, obično je bio smjesa kalofonija, lanenog ulja i jako razrijeđene amonijeve lužine. Godinama je linoleum uspješno služio za pokrivanje podova, za što se i danas koristi, ali načinjen prema malo drukčijoj recepturi.

Umjesto zaključka

Biopolimeri, preciznije bioplastika danas su jako *in*. Taj prefiks *bio-* stavlja se kod mnogih tvari koje prema definiciji to nisu. Bioplastika, kao i svaki drugi materijal, ima prednosti i nedostatke. Jedno je sigurno: o biopolimerima se ne može govoriti kao o novim materijalima, već samo novim vrstama bioplastike.

KORIŠTENA LITERATURA:

1. Smith, P. I.: *Practical Plastics Illustrated*, Odhams Press Ltd, London 1947.
2. <http://www.ishtarsgate.com/forum/showthread.php?876-Ancient-Mesoamericans-were-the-first-polymer-scientists>, 10. 11. 2012.
3. *Kunststoffe-ein Werkstoff macht Karriere*, izdavač Glenz W., Otto Krätz, So fing es an, Carl Hanser Muenchen Wien 1985.
4. Brian Marr, Rubber revolutionary, *Materials World*, Novembar 2011, 25-27
5. Tolinski, M.: *Thermosets stay forever young*, *Plastic Engineering*, (2008)2, www.4spe.org.

Osnove metode datiranja ¹⁴C*

Priredila: Đurđica ŠPANIČEK

Radiocarbon dating for determining the biobased carbon content

A common method for determining the level of biogenic materials is based on the analysis of the biogenic ¹⁴C carbon level i.e. on the same principle as radiocarbon dating without attempting to identify the age of the specimen. According to the percentage of ¹⁴C, materials or products made from renewable resources are being appropriately certified.

Ugljik postoji u prirodi u obliku triju izotopa: ¹²C, ¹³C i ¹⁴C, koji su prisutni u atmosferi u različitim odnosima. Izotop ¹²C čini veći dio od 99 %, a ¹³C veći dio od preostalih 1 %. Statistički rečeno, izotop ¹⁴C javlja se tek u tragovima, oko 1 dio na 10¹² ugljikovih atoma u atmosferi, i upravo je on ključan za radiološko datiranje, dakle utvrđivanje starosti ugljikom.

Ugljik ¹⁴C javlja se u gornjoj atmosferi, točnije nižoj stratosferi i gornjoj troposferi. Zbog kozmičkog zračenja dolazi do cijepanja atoma i oslobađaju se neutroni. Daljnjom reakcijom neutroni reagiraju s dušikom

(¹⁴N), čime se oslobađa proton i nastaje izotop ugljika ¹⁴C. On se, kao i svi ostali izotopi ugljika, veže s kisikom stvarajući CO₂, koji biosintezom dolazi u biosferu. Apsorbiraju ga biljke i postaje dio hranidbenog lanca. Za razliku od preostalih dvaju ugljikovih izotopa, ¹⁴C je nestabilan i podložan radioaktivnom cijepanju koje stvara nisku razinu beta-zračenja.

Prema W. F. Libbyju poluživot ¹⁴C je oko 5 568 godina (± 30). Postoji stalna izmjena ugljika iz atmosfere i biosfere (biljke i životinjski svijet na Zemlji), ali i ravnoteža između triju ugljikovih izotopa. To znači da se čak i u tzv. obnovljivim izvorima može naći maksimalan mogući sadržaj izotopa ¹⁴C iz atmosfere. Sadržaj se smanjuje kada dolazi do prekida bioloških aktivnosti, tj. kada nema više metaboličkih procesa zbog odumiranja organizama. Smanjenje količine izotopa ¹⁴C uvijek je razmjerno navedenom poluživotu i više se ne nadoknađuje novim ¹⁴C stvorenim u atmosferi. Dakle, postoji promjena u uobičajenom omjeru ¹²C i ¹⁴C u biomasi koja je dio odumrlog organizma.

To znači da fosilne tvari kao što su ugljen, nafta ili prirodni plin ne sadržavaju više ¹⁴C jer je materijal odumro prije mnogo vremena. Međutim, promjene koje su se dogodile u njihovim prirodnim uvjetima omogućuju zaključivanje o njihovoj starosti.

* Kitzler, A. S., Endres, H. J., Schettler, A., Nelles, M.: *Basic of the ¹⁴C method*, *Bioplastic MAGAZINE*, 8(2012)2, 50-53.