

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.

Postoje dvije metode za datiranje radioaktivnim ugljikom: ili brojenjem raspadnutih ^{14}C atoma u brojaču ili, češće, određivanjem još postojećih ^{14}C atoma masenim spektrometrom.

Uzorak materijala potrebno je pripremiti za ispitivanje oksidacijom pri $200\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom najmanje 2 sata, što dovodi do stvaranja CO_2 . Dobiveni CO_2 ukapljuje se u kriogenim uvjetima i dalje tretira, ovisno o metodi: za analitičke metode prevodi se npr. u benzol, dok se za brojač ili maseni spektroskop reducira u čisti ugljik.

Omjer $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ i $^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$ računa se u odnosu na referentnu tvar. Oznaka 0 pmC (pmC = postotak sadašnjeg ugljika, e. *percent moder carbon*) znači da uzorak sadržava fosilni ugljik, dok oznaka 100 pmC ^{14}C označuje uzorak sa sadržajem samo sadašnjeg ugljika.

Slaba točka postupka je činjenica da daje samo podatke o biogenom ugljiku, ne uzimajući u obzir ostale elemente poput vodika, kisika ili dušika. Tako se bioplastiku ojačanu staklenim vlaknima klasificira kao 100 % s biosnovom, jer je identificiran samo ugljik iz biosnove. Anorganska punila kao npr. CaCO_3 klasificiraju se kao materijali bez biosnove jer ne sadržavaju ^{14}C .

Drugu teškoću predstavlja procjena bioplastičnih mješavina. Komponente imaju različite sadržaje izravno iz ugljika, ali je u većini slučajeva teško ili nemoguće odrediti maseni ili volumni udio obnovljivih materijala direktno iz biosnove. Potrebno je uvijek za mješavine uzeti u obzir i korektivni faktor dobiven iz sadržaja ugljika pojedinih komponenata.

Označivanje vrsta bioplastike

Usporedno s uspostavljanjem metoda mjerenja razvijaju se i propisi vezani uz označivanje bioplastike. Materijali ili proizvodi načinjeni

od biomaterijala sve se više ispituju na sadržaj biogenog materijala i odgovarajuće se certificiraju.

Za sada je to u Europi moguće provesti u samo dvjema certifikacijskim ustanovama: *DIN Certco* (Njemačka) i *Vinçotte* (Belgija). Obje ustanove rabe metode za određivanje biogenog podrijetla koje su usklađene s normom *ASTM-D6866* i na toj se osnovi dobiva logo za označivanje.

DIN Certco daje logo kvalitete za proizvode s različitim udjelom biosnove: 20 – 25 %, 50 – 85 % i > 85 %, gdje brojke upućuju na sadržaj biološkog ugljika.

DIN Certco traži dvostruki minimalni standard pri proceduri certificiranja proizvoda. S jedne strane minimalnu razinu organskog materijala, koji se određuje gubitkom pri gorenju i koji ne smije biti manji od 50 %, te s druge strane minimalni sadržaj biogenog ugljika, koji mora biti veći od 20 %. U slučaju odstupanja vrijednosti za razinu biogenog ugljika dobiva se oznaka sadržaja ugljika < 20 %, ali bez certifikacijskog loga.

Vinçotte također daje certifikacijski logo prema razini biogenog ugljika, koju označuje zvjezdicama na lijevoj strani loga. Oznake su sljedeće: za razinu ugljika 20 – 40 % 1 zvjezdica, 40 – 60 % ugljika 2 zvjezdice, 60 – 80 % 3 zvjezdice i > 80 % 4 zvjezdice.

Nijedna certifikacija nije obvezna i proizvođač sam odlučuje hoće li je zatražiti. Za sada se intenzivno radi na stvaranju jedinstvenog naputka na nacionalnim i internacionalnoj razini. Isto se tako razrađuju prijedlozi normi za određivanje udjela ostalih izotopa važnih za biomaterijale kao što su kisik, dušik i vodik.

Ionske kapljevine u službi zelene kemije

Privedila: Aleksandra Sander, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Ionic Liquids in Service of Green Chemistry

Ionic liquids, organic salts with melting point below $100\text{ }^\circ\text{C}$ due to large cation size and low symmetry, are a promising replacement for current organic solvents. Ionic liquids are not volatile, non-flammable and very stable, and they are easily recoverable.

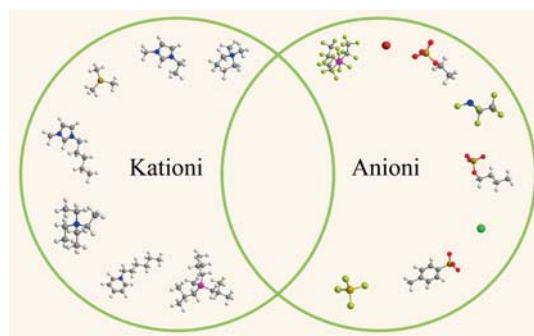
Uvod

Kada se govori o zelenoj kemiji, misli se na granu kemije koja se zasniva na primjeni principa koji reducira ili eliminiraju uporabu ili stvaranje opasnih tvari tijekom osmišljavanja, proizvodnje i uporabe nastalih produkata.¹ Većina postojećih procesa rabi hlapljiva organska otapala u barem jednom stupnju proizvodnje, čime nastaju velike količine otpadnih, za okoliš štetnih tvari. Kako bi se smanjila količina štetnog otpada koji na taj način nastaje, potrebno je zamijeniti hlapljiva organska otapala ekološki prihvatljivim otapalima ili novim postupcima. To bi se moglo postići provođenjem sinteze bez prisutnosti otapala ili zamjenom postojećih otapala vodom, superkritičnim otapalima ili ionskim kapljevinama. U posljednje se vrijeme sve veća pozornost posvećuje istraživanjima vezanima za mogućnosti primjene ionskih kapljevine u različitim industrijskim procesima vezanima upravo za nove postupke i zamjenu mnogih toksičnih organskih otapala.

Što su to ionske kapljevine?

Ionske kapljevine su organske soli koje su pri sobnoj temperaturi u kapljevitom stanju, a zbog svojih specifičnih svojstava, koja ne posjeduje nijedna druga tvar, prikladne su za raznovrsnu uporabu. Sastoje se od kationa

i aniona (slika 1) te posjeduju visok stupanj nesimetričnosti, zbog čega je onemogućena njihova kristalizacija. Uz definiciju ionskih kapljevine često se spominje i njihovo talište, koje je niže od $100\text{ }^\circ\text{C}$.



SLIKA 1 – Struktura ionske kapljevine

Upravo je nisko talište kriterij prema kojem se ionske kapljevine razlikuju od ostalih ionskih spojeva. Mogući izbor kombinacija kationa i aniona koji rezultira stvaranjem ionske kapljevine gotovo je neograničen (10^8),² čime je omogućeno dizajniranje ionskih kapljevine za specifične svrhe pa se stoga često nazivaju dizajniranim otapalima.³

Kation se sastoji od baze, s jednim ili više bočnih supstituiranih alkilnih lanaca (slika 2).

Vrsta i struktura kationa i aniona te njihova kombinacija utječu na svojstva ionske kapljevine, a time i mogućnost uporabe ionske kapljevine u odgovarajuće svrhe. Zbog već spomenutoga velikog broja mogućih ionskih kapljevine, gotovo je nemoguće unaprijed predvidjeti kako će