Prirodni polimeri

Vukomanović, Martina

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:864575

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Preddiplomski studij kemije

Martina Vukomanović

PRIRODNI POLIMERI

Završni rad

Mentorica: doc.dr.sc. Dajana Gašo-Sokač

Osijek, 2015.

SAŽETAK:

Monomeri su male podjedinice, čijim kemijskim sastavljanjem nastaju makromolekule koje se zovu polimeri. Te vrlo velike molekule imaju značajnu ulogu u kemiji životnih procesa. Njihova fizička svojstva ovise o prirodi njihovih monomernih jedinica, jednako tako intramolekulska i intermolekulska međudjelovanja makromolekule, tj. polimera govore o njihovim sastavnim jedinicama. Prema podrijetlu dijele se na prirodne i sintetske polimere. Prirodni polimeri nazivaju se još i biopolimerima, te se za takve materijale kaže da potječu iz obnovljivih izvora.

KLJUČNE RIJEČI:
Prirodni polimeri, polisaharidi, lignin, proteini, prirodni kaučuk, prirodne smole, prirodna vlakna.

ABSTRACT:

Monomers are small sub unitsthat chemically linked together from larger moleculs known as polymers. These very large moleculs have a significant role in the chemistry of life processes. Their physical properties depend on nature of their monomer units as equally as inter molecular interactions of polymers say abouth their basic components. Based on origin they are known as natural and synthetis polymes. Natural polymers are also known as bio polymers and it's said that they are originating from renewable sources.

KEY WORDS:
Natural polymers, polysaccharides, lignin, proteins, natural rubber, natural resins, natural fibers.

SADRŽAJ:

1. UVOD.....4
2.STRUKTURA PRIRODNIH POLIMERA.....5
3. POLISAHARIDI.....7
3.1. ŠKROB.....8
3.2. CELULOZA.....9
3.2.1. Prirodna celulozna vlakna.....9
3.3. OSTALI POLISAHARIDI.....12
4. LIGNIN.....13
5. PROTEINI.....14
5.1. VLAKNASTI PROTEINI.....17
5.1.1. Svila.....17
5.1.2. Vuna.....18
5.1.3. Kolagen.....18
5.2. KAZEIN.....19
6. KAUČUK.....20
6.1. PROCESI PRERADE KAUČUKA.....21
7. PRIRODNE SMOLE.....23
8. ZAKLJUČAK.....26
9. LITERATURA.....27

1.UVOD

Riječ polimer je složenica koja potječe od grčkih riječi: πολυ (poli) – mnogo i μερος (meros) – dio. Polimeri su tvari građene od nekoliko stotina do desetaka tisuća strukturnih jedinica koje se ponavljaju, tj. jednostavnih spojeva nazvanih monomeri. Prema podrijetlu dijele se na prirodne i sintetske polimere.

Prirodni polimeri nazivaju se još i biopolimerima, to su makromolekulski spojevi, koji se u prirodi nalaze kao dijelovi biljnih ili životinjskih tkiva, te se za takve polimere kaže da potječu iz obnovljivih izvora. Živi organizmi se u velikom dijelu sastoje od makromolekula. DNA, RNA, proteini, enzimi, polisaharidi (celuloza, škrob), sastavni su dijelovi živih organizama, a po strukturi su makromolekule.

Bjelančevine, polisaharidi i nukleinske kiseline, te također i kaučuk, svila i vuna spadaju u organske polimere. Osim tih organskih polimera, postoje još i anorganski polimeri, kao temeljni sastojci Zemljine kore, ponajprije alumosilikati.
S obzirom na osnovne monomerne građevne jedinice u makromolekuli polimeri se mogu svrstati u nekoliko glavnih skupina:

1. Polisaharidi
2. Lignin
3. Proteini
4. Prirodni kaučuk
5. Prirodne smole

Neki prirodni polimeri se upotrebljavaju, a neki ne. Od prirodnih polimera kao materijal upotrebljava se prirodna koža, svila, celuloza i celulozni derivati te prirodna guma, kazein.

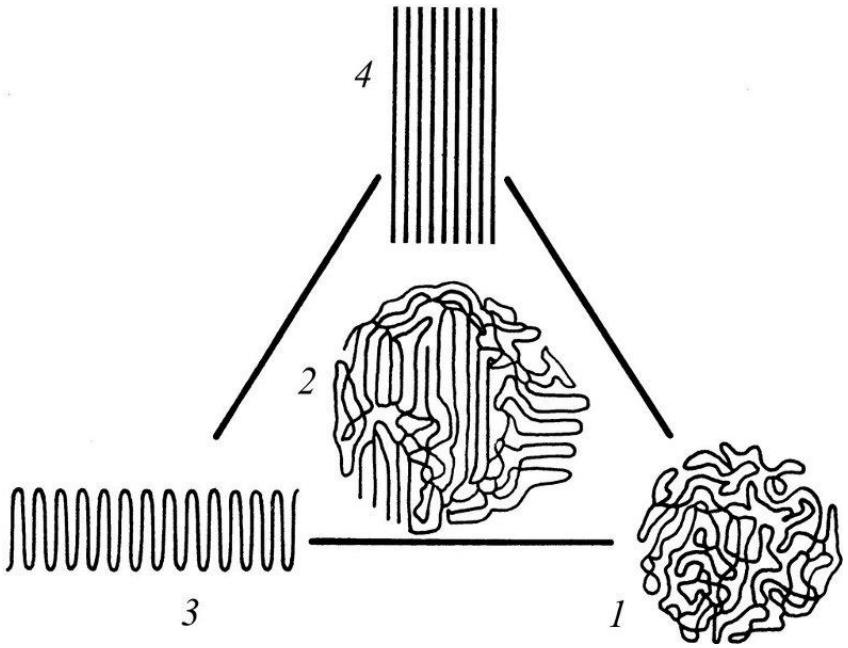
Prirodni polimeri se za određene primjene modificiraju ili im se dodaju različiti aditivi (punila, boja, stabilizatori.) te nastaju prirodni polimerni materijali. Biološki su razgradivi, što znači da se mogu razgraditi djelovanjem mikroorganizama, a na brzinu biorazgradnje utječu faktori okoliša i svojstva pojedinog polimernog materijala. Biorazgradljivi polimeri su u širem smislu oni polimeri koji se razgrađuju u biološkoj okolini: tlu, moru, vodi (rijeke, jezera), ljudskom ili životinjskom tijelu enzimskom ili neenzimskom hidrolizom. U užem smislu, biorazgradnja je razgradnja izazvana samo enzimskim djelovanjem mikroorganizama, gljivica ili bakterija. Neki sintetski polimeri također su biorazgradivi kao npr. poli(tetrametilenadipat-ko-tereftalat). Stoga se

neenzimska razgradnja nekih poliestera (npr. polilaktida) koji se vrlo brzo hidroliziraju u tijelu pri sobnoj temperaturi i neutralnom pH, svrstava u resorbiranje.

2. STRUKTURA PRIRODNIH POLIMERA

Prirodni polimeri su puno kompleksnije građe od sintetskih polimera koji imaju relativno jednostavnu strukturu. Osnovne konstitucijske jedinice prirodnih polimera su složenije u odnosu na sintetske polimere, te se pod tim podrazumijeva konformacija i konfiguracija makromolekula. Pojedinačne makromolekule posjeduju neke najčešće konformacijske oblike, a to su: cik-cak konformacija, helikoidna konformacija i statičko klupko.

Polimer se ne sastoji od samo jedne vrste molekula, obično su posrijedi smjese makromolekula slične strukture. Slaganje istovrsnih molekula, potrebno za nastajanje točne kristalne strukture, postiže se samo djelomično. No, ipak neki polimeri imaju mnoga fizička svojstva kristala i kažemo da su kristaličniji. Dugački segmenti linearnih polimernih lanaca mogu biti uzajamno pravilno usmjereni. Takva kristalična područja polimera zovu se kristaliti. Amorfna, nekristalična područja između kristalita su greške u kristaličnoj strukturi, što prikazuje slika 1. Većina makromolekula, bilo prirodnih ili sintetskih, tvori samo djelomično uređene strukture.



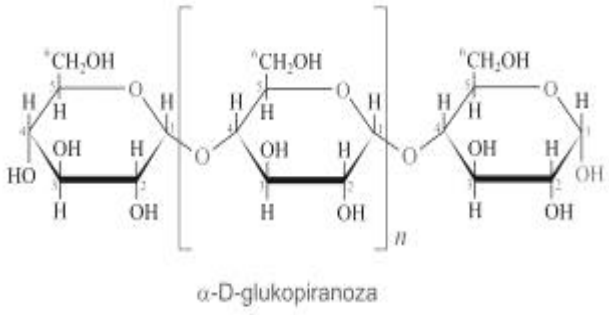
Slika 1. Morfologija kristalastog polimera (1 amorfna, 2 amorfno-kristalna, 3 kristalna, savijena, 4 kristalna,izdužena).

Kristalični polimeri obično su razmjerno čvrsti, nisu elastični i imaju određena tališta. Amorfni polimeri nemaju pravo talište, nego zagrijavanjem poprimaju staklastu konzistenciju (temperaturu staklišta) i zatim se pretvaraju u viskozne tekućine.
Na stupanj kristaličnosti utječe:

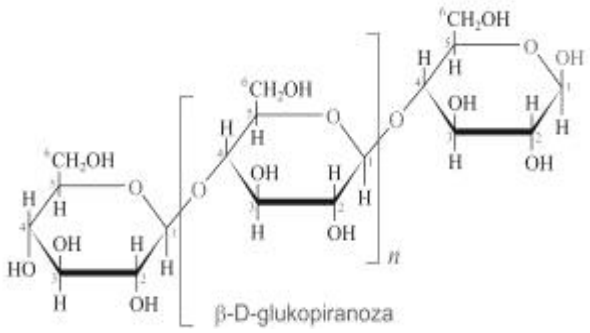
1. duljina lanca,
2. granjanje lanca,
3. intermolekulske veze.

Stupanj kristaličnosti smanjuje se povećanjem stupnja grananja u makromolekulama, a raste povećanjem duljine lanca.

Ako usporedimo svojstva škroba i celuloze dobivamo tipičan primjer koji pokazuje koliko je važna molekulska i nadmolekulska struktura te kako to utječe na svojstva materijala. Škrob je smjesa dvaju različitih polimera, amiloze (oko 20 %) i amilopektina (oko 90 %). Amiloza se sastoji od nekoliko stotina ostataka glukoze međusobno povezanih α-1,4-glikozidnim vezama. Amilopektin je razgranati polimer sastavljen od dugog lanca, od nekoliko tisuća, ostataka glukoze međusobno povezanih α-1,4-glikozidnim vezama i pobočnih lanaca koji su s njima povezani α-1,6-glikozidnim vezama (prosječno na svakih 25 ostataka glukoze). Škrob i celuloza su građeni od istih monomernih jedinica (glukoze), što prikazuju slika 2. i slika 3. Strukturu celuloze čini niz glukozidnih jedinica međusobno povezanih β-1,4-glikozidnom vezom. Poli-β-glukozidna struktura je povoljna konfiguracija jer su sve hidroksilne skupine ekvatorijalne.



Slika 2. Ponavljajuće jedinice u škrobu.

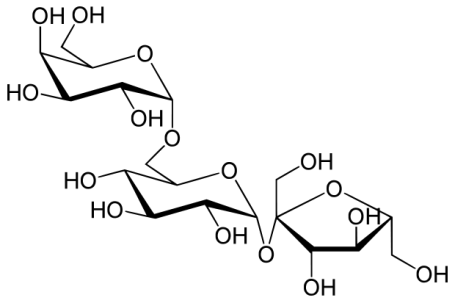


Slika 3. Ponavljajuće jedinice u celulozi.

Polimerne molekule koje izgrađuju vlakno trebaju biti dugačke najmanje oko 100 nm, te imati veliku čvrstoću na istezanje, jer ona uvjetuje čvrstoću konačnog proizvoda, što je rezultat sređenosti molekula i stupanj strukturne simetrije. Pojedini polimerni lanci moraju biti dovoljno blizu da bi se javile razmjerno jake intermolekulske sile (vodikove veze, Van der Waalsove sile). Prirodna vlakna, poput vune i pamuka, imaju izražena polarna svojstva i razmjernu toplinsku stabilnost.

3. POLISAHARIDI

Šećeri se nazivaju još i saharidi, te se smatraju tipičnim ugljikohidratima i dijele se prema broju ugljikovih atoma. Ugljikohidrati koji imaju od tri do devet ugljikovih atoma nazivaju se monosaharidi, te se dijele na pentoze (sadrže 5 ugljikovih atoma) i heksoze (sadrže 6 ugljikovih atoma), a s obzirom na funkcijsku skupinu dijele se na aldoze i ketoze. Povezivanjem dvaju ili više monosaharida, obično 2-10 monosaharidnih jedinica, kisikovim mostovima nastaju oligosaharidi, slika 4. prikazuje strukturu oligosaharida koji sadrži tri monosaharidne jedinice. Polisaharidi su spojevi koji se sastoje od velikog broja monosaharida povezanih glikozidnom vezom. Ako su sastavljeni samo od jedne vrste monosaharida nazivaju se homopolisaharidi, a oni od sastavljeni od više različitih vrsta monosaharida heteropolisaharidi. Neki od polisaharida su: škrob, celuloza, glikogen, hitin, lihenan, pektini, heparin.



Slika 4. Rafinoza.

3.1. ŠKROB

Polisaharid s općomformulom$(C_6H_{10}O_5)_n$, koji biljke koriste za skladištenje glukoze je škrob. Škrob se akumulira u plodovima, sjemenkama, gomoljima i korijenu. Čvrsta je tvar i djelomično je topljiv u vodi (u vrućoj vodi daje gustu koloidnu otopinu, škrobno ljepilo). Amilopektin je dio škroba koji je topljiv u vodi, a amiloza je netopljiva u vodi. Životinje i biljke posjeduju enzime koji hidroliziraju škrob i pretvaraju ga u monosaharide ili oligosaharide, koji su im potrebni. Na primjer, α-amilaza je enzim koji se nalazi u slini i izlučini gušterače, hidroliziraškrob u smjesu maltoze i glukoze.
Dekstrin, smjesa maltoze, D-glukoze i oligosaharida, nastaje blagom hidrolizom škroba s razrijeđenom kiselinom.

Škrob služi u prehrani kao izvor ugljikohidrata, te kao sredstvo za zgrušavanje hrane (u prehrambenoj industriji). Upotrebljava se i u industriji papira i tekstila, kao dodatak tkaninama i papiru za poboljšanje čvrstoće odnosno površine za pisanje te kao ljepilo. Daljna primjena mu je u analitičkoj kemiji kao indikator, zato što s jodom daje karakteristično plavo obojenje.

Škrob nastaje kao produkt fotosinteze biljaka, tj. primarni proizvod jest glukoza, ali se ona kondenzira u netopljivi škrob, kako se osmotski tlak u stanici ne bi povećao. Industrijski se škrob proizvodi izoliranjem iz biljnih materijala (kukuruza, pšenice), no on ima veoma ograničenu primjenu u industriji, zbog ograničenih svojstava, te se stoga modificirafizikalnim, kemijskim ili enzimskim postupcima, odnosno njihovom kombinacijom.

3.2. CELULOZA

Celuloza je bijela vlaknasta tvar, koja nije topljiva u vodi i organskim otapalima, glavni sastojak staničnih stijenki biljaka. Udio celuloze u drvu je 40 – 50%, a pamuk i

laneno vlakno sadrže preko 90% celuloze. To je polisaharid opće formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, pri čemu je n stupanj polimerizacije, koji za pamuk približno iznosi 7000, a za jelovo drvo 2500. D-glukoza nastaje potpunom hidrolizom celuloze, kao što je već ranije spomenito, strukturu celuloze čini niz glukozidnih jedinica međusobno povezanih 1,4-glikozidnom vezom.

Bijeli prah dobiven esterifikacijom celuloze smjesom octene kiseline i acetanhidrida je acetilceluloza, koja se upotrebljava za izradu polimernih materijala. Reakcijom dušične i sumporne kiseline s celulozom nastaje celulozni nitrat.

Čovjek nema enzime za hidrolizu celuloze, dok mnoge životinje mogu probaviti celulozu pomoću enzima celulaze i hemicelulaze koji mogu cijepati β-glikozidnu vezu. Celuloze također ima i u voću i u povrću.

Rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da se celuloza sastoji od fibrila, dugačkih paralelnih lanaca međusobno povezanih vodikovom vezom. Te je zbog toga celuloza otporna prema kemijskim reakcijama jer većina reagensa ne može prodrijeti kroz površinu vlakna. Na nekim vanjskim hidroksilnim skupinama, celuloza se može alkilirati i acilirati. Ligninu, polimeru fenolina, pripisuje se djelomična krutost drveta te i hemicelulozi koji povezuju poliglikozidne lance poprečnim vezama.

Preradom drveta dobiva se celuloza i to tako da se destilacijom s vodenom parom iz drvne kaše uklone ulja i smole, a potom i kemijskom obradom uklone drugi sastojci poput lignina. Ukljanjanje lignina iz drveta provodi se na dva načina:

1. Sulfatnim postupkom
2. Sulfitnim postupkom.

3.2.1. Prirodna celulozna vlakna

Za tekstilnu primjenu najvažnija su celulozna vlakna koja je čovjek još od prapovijesti nalazio u prirodi, poput: pamuka, lana, konoplja, jute.

Najraširenije vlakno u svijetu, koje dolazi iz porodice *Gossypium* je pamuk. Uglavnom se uzgaja u tropskim i suptropskim krajevima, a obuhvaća 49 vrsta. Najznačajnija je vrsta *G. Hirsutum* od koje se dobiva više od 90% pamučnoga vlakna u svijetu. Ona potječe iz Meksika, a poznata je i kao uplandski pamuk.Vlakna pamuka mogu biti duga do 5 cm, a linearni β-1,4-poliglukozid osnova je vlakana. Vrijednost pamuka određuje se prema duljini i jednoličnosti vlakna, promjeru (širini), finoći, elastičnosti,

gipkosti, vijugavosti, zrelosti, čvrstoći, sjaju, boji i drugim svojstvima. Slika 5. prikazuje jedan od izvora celuloznih vlakana, pamuk.



Slika 5. Pamuk.

Branje pamuka može se obavljati ručno i strojno, Eli Withney 1793. godine konstruirao je stroj za odvajanje vlakna od sjemena. No, ručno obrani pamuk je čistiji od strojno obranog pamuka.

Pamuk je razmjerno otporan na kemijska djelovanja. Engleski kemičar John Mercer 1844. godine primjetio je da se svojstva pamučnog vlakna mijenjaju ukoliko se obradi koncentriranom vodenom otopinom natrijeve lužine pri 18 °C te se povećanjem broja hidroksidnih skupina mijenja kristalična struktura. Postupak se naziva mercerizacija, a 1890. godine unaprijedio ga je H. Lowe tako da je uveo obradu u lužini uz istezanje. Pamuk postaje otporan na gužvanje djelovanjem različitih sredstava za poprečno povezivanje. Rabe se di(*N*-hidroksimetil)uree. U prisutnosti Lewisovih kiselina ti reagensi premošćuju hidroksilne skupine susjednih celuloznih lanaca.

Lan je jednogodišnja biljka iz porodice *Linaceae*, s više od 200 različitih vrsta, pretežito raširenih u umjerenom i suptropskom pojasu sjeverne polutke. Za proizvodnju vlakna i sjemena uzgaja se jedino obični ili pravi lan *(Linum usitatissimum)*, koji je prikazan na slici 6. Lan je najstarija uzgajana tekstilna biljka, a vjerojatno i najstarija uljevita oranična kultura i jedna od prvih ljekovitih biljaka. Iz sjemenki se dobiva laneno ulje koje služi za impregnaciju drva i u proizvodnji bojila i lakova. Danas je proizvodnja i prerada lana u svijetu visoko mehanizirana i industrijalizirana i u njoj se koriste svi dijelovi biljke. Vlakno se dobiva iz stabljike. Vlakanca se izdvajaju iz kore stabljike, maceracijom u vodi i mehaničkom obradom. U suvremenom postupku preradbe lana, maceracija se obavlja u bazenima s toplom vodom, u koje se dodaju enzimi (čiste kulture pektinovornih bakterija).



Slika 6. Lan.

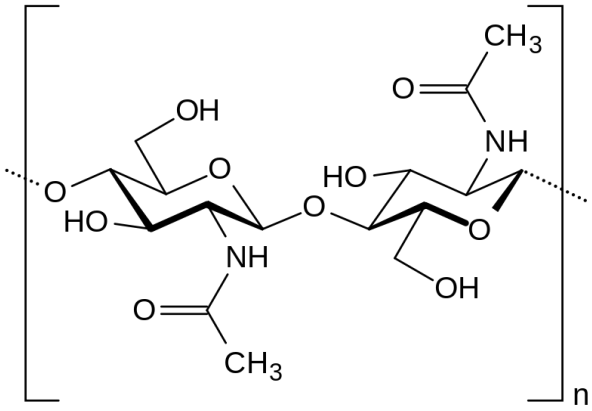
Konoplja (*Cannabis sativa*) je poznata kao biljka za proizvodnjnu vlakana od prije oko 5000 godina, a znatno kasnije kao ljekovita biljka za proizvodnju hašiša. No, njezin uzgoj opada jer ju zamijenjuju juta i sintetska vlakna. Juta (*Corchorus capsularis*) upotrebljava se za izradu vreća, sagova, a ponekad i kao punilo za linoleum. Slika 7. prikazuje celulozna vlakna koja se nalaze u prirodi, konoplju i jutu.



Slika 7. Konoplja i juta.

3.3. OSTALI POLISAHARIDI

Hitin je amino-polisaharid, vrlo je važan strukturni polisaharid. Tvrdi oklop kukaca potječe od hitina (oko 30%). Po prostornoj strukturi hitin je životinjski analog celuloze, od koje se razlikuje jedino po tome što umjesto –OH skupinena drugom ugljikovu atomu glukozeima skupinu –NH–CO–CH_3, što je prikazano na slici 8. Kiselom hidrolizom hitina nastaju ekvimoralne količine glukozamina i octene kiseline.



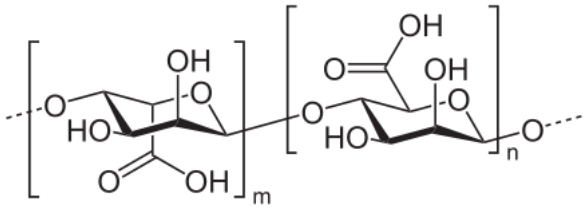
Slika 8. Struktura hitina.

Lihenan je poli-β-D-glukozid u kojem postoji 1,3-povezivanje i 1,4-povezivanje, a nalazi se u mahovini. Sastoji se od celotrioznih jedinica, koje se ponavljaju.

Pektini su heterogena skupina biljnih polisaharida, najčešći su polisaharidi D-galakturonske kiseline. Pektini su vezani na celulozu, koja biljci daje čvrstoću, a oni joj daju fluidnost. Dolaze u različitim vrstama voća i povrća te se dobivaju iz krutih otpadaka koji nastaju pri preradi jabuka, limuna, naranči i dr. Pri ekstrakciji pektina narušava se njihova prvotna struktura. Pektini se upotrebljavaju kao sredstvo za želatiranje.

Heparin je složeni polisaharid, čija je glavna strukturna jedinica glukozaminoglikan. Ima važnu ulogu u reguliranju koagulacije krvi.

Alginska kiselina je sastavni dio stanične membrane velikih smeđih morskih algi. To je hidrofilni koloidni polisaharid, opće formule $(C_6H_8O_6)_n$, čija je struktura prikazana na slici 9. Linearni je kopolimer D-manuronske kiseline vezane β-1,4-vezama (M segmenti) i L-guluronske kiseline vezane α-1,4-vezama (G segmenti). U homopolimerne blokove su povezani monomeri odvojene područjima s alternirajućim sekvencama dvaju kiselih monomera. Alginati su amonijeve i metalne soli alginske kiseline. Ca-alginat se koristi za proizvodnju zavoja za velike rane i opekline. Nadalje primjen alginata je u kozmetici, farmaceutskoj industriji, kao zgrušnjavala u industriji bojila za tekstil.

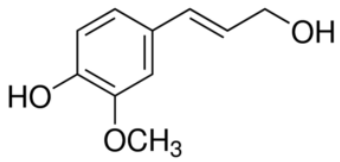


Slika 9. Struktura alginske kiseline.

Agar (*Pterocladia, Gelidium, Gracilaria*) je opći naziv za polisaharid sastavljen je od jedinica D- i L-galaktopiranoze dobiven iz određenih vrsta crvenih algi. Sam naziv izveden je iz malajske riječi „agar-agar“ što znači morska alga. Otopljen u vrućoj vodi i zatim ohlađen daje želatinastu masu, prikladnu za očvršćivanje hranjivih podloga za kulture mikroorganizama. Pročišćavanjem se iz agara dobiva njegov glavni sastojak, polisaharidagaroza, koji se upotrebljava u analitičkoj i preparativnoj biokemiji.

4. LIGNIN

Lignin predstavlja grupu visokomolekulskih, umreženih, amorfnih spojeva koji se nalaze uglavnom u drvu (od 15 do 30%), te povezuje celulozna vlakna u čvrstu izvanstaničnu strukturu. To je polifenolni polimer, čiju je molekulsku masu teško odrediti jer je kompleksne strukture, a procesom ekstrakcije iz drva molekulska masa se smanjuje. Strukture lignina su različite, tipični monomer, tzv. monolignol monomeri su *p*-kumaril alkohol, koniferil alkohol (najčešće zastupljen) te sinapil alkohol. (slika10.).



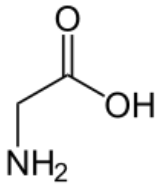
Slika 10. Koniferil alkohol, najčešći monomer lignina.

Lignifikacija je proces kojim biljna stanica sintetizira lignin i pohranjuje ga na unutarnju stranu celulozne stijenke. Lignin predstavlja nepropusnu zapreku, takve stanice ugibaju i preostaje samo vanjska celulozno-ligninska struktura, koja drvu daje čvrstoću. Dobiva se ekstrakcijom pomoću vodene pare, kiselina ili organskih otapala. Lignin je sporedni proizvod u proizvodnji papira, reakcijski produkt lignina i formaldehida može se upotrijebiti kao ljepilo za drvo, a razgradni produkti lignina služe kao komponente lakova i sintetskih smola. Lignosulfati se upotrebljavaju u kožarstvu, kao emulgatori u prehrambenoj industriji, te kao sirovina u kemijskoj industriji (za proizvodnju vanilina). Opće poznato je da se lignin upotrebljava kao gorivo koji je nastao tako što je zaostao u procesu dobivanja različitih proizvoda iz drva.

5. PROTEINI

Proteini su linearni polimeri izgrađeni od monomernih jednica aminokiselina i sadržavaju vrlo različite funkcijske skupine. Oni su najsvestranije molekule u živim sustavima i obavljaju bitne funckije u svim biološkim procesima (djeluju kao katalizatori, prenose i pohranjuju ostale molekule, osiguravaju imunološku zaštitu, provode gibanja, prenose živčane impulse, te kontroliraju rast i diferencijaciju).

20 različitih aminokiselina su gradivni blokovi proteina. α-aminokiseline, sve osim glicina (čija je struktura prikazana na slici 11.), su kiralne molekule, što znači da mogu postojati u dvama zrcalno simetričnim oblicima, kao L-izomeri i D-izomeri. Proteini sadržavaju samo L-aminokiseline, te kod gotovo svih aminokiselina L-izomer ima apsolutnu konfiguraciju S, a ne R. Aminokiseline u otopini neutralne pH-vrijednosti postoje uglavnom kao dipolni ioni (zwitterioni).



Slika 11. Aminokiselina glicin

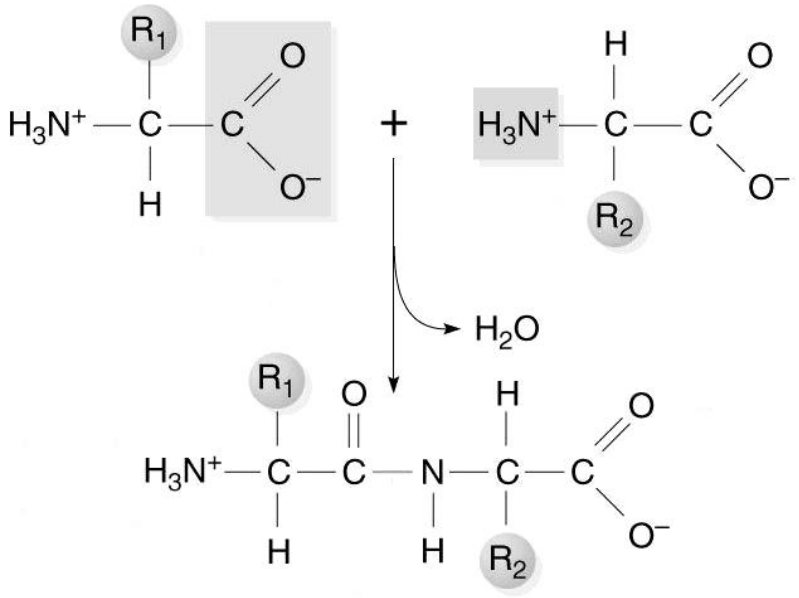
Bočni se ogranci tih 20 gradivnih blokova proteina prilično razlikuju svojom veličinom, oblikom i prisutnošću funkcijskih skupina. Oni se mogu ovako grupirati:

1. Alifatski bočni ogranci (glicin, alanin, valin, leucin, izoleucin, metionin i prolin),
2. Aromatski bočni ogranci (fenilalanin, tirozin i triptofan),
3. Bočni ogranci s hidroksilnom skupinom (serin i treonin),
4. Cistein sa sulfhidrilnom skupinom,
5. Ogranci s amidnom skupinom (asparagin i glutamin),
6. Bazni bočni ogranci (lizin, arginin i histidin)
7. Kiseli bočni ogranci (asparaginska i glutaminska kiselina).

Neke od navedenih aminokiselina nazivaju se esencijalnima, što znači da ih ljudski organizam ne može sintetizirati, već ih je potrebno unositi hranom (treonin, valin, leucin, izoleucin, lizin, triptofan, metionin i fenilalanin).

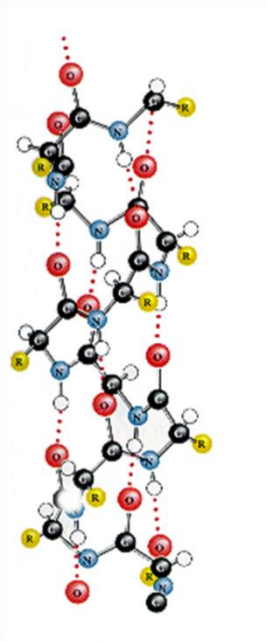
Proteini su linearni polimeri nastali vezanjem α-karboksilne skupine jedne aminokiseline s α-amino-skupinom druge i taj tip veze naziva se peptidnom ili amidnom vezom, slika 12. Nastanak dipeptida iz dviju aminokiselina povezan je s gubitkom molekule vode. Peptidna veza ima neka važna svojstva, ona je otporna na hidrolizu pa su stoga proteini kinetički vrlo stabilni, peptidna je skupina planarna, sadržava donor za

vodikovu vezu (NH-skupinu) i akceptor za vodikovu vezu (CO-skupina). Vodikove veze među tim skupinama u okosnici karakteristično su svojstvo strukture proteina.



Slika 12. Jednadžba nastanka peptidne veze.

Proteini imaju jedinstvene sljedove aminokiselina, koje određuju geni, te se taj poredak aminokiselina u proteinima naziva primarnom strukturom. Polipetidni lanci se mogu slagati u pravilne strukture kao što su α-uzvojnica, β-list, okreti i omče što se naziva sekundarna struktura proteina. U α-uzvojnici se polipeptidni lanac zavija u čvrsto pakiranu nit. Unutar α-uzvojnice CO-skupina svake aminokiseline povezana je vodikovom vezom s NH-skupinom četvrte po redu aminokiseline duž polipeptidnog lanca. Konformacija α-uzvojnice prikazana je na slici 13. U β-niti polipeptidni je lanac gotovo u potpunosti izdužen, a dvije ili više β-niti udružuju se vodikovim mostovima između NH i CO-skupina u β-listove. Niti u β-listovima mogu biti antiparalelne, paralelne ili izmiješane. Cjelokupna, trodimenzijska slika proteinske strukture naziva se tercijarna struktura. Proteini građeni od više polipeptidnih lanaca pokazuju kvaternu strukturu, a svaki se polipeptidni lanac naziva podjedinicom. Kvaterna struktura može biti sasvim jednostavna, ali može sadržavati i desetke različitih podjedinica.



Slika 13. Prikaz α-uzvojnice.

Proteini hidroliziraju u razrijeđenim kiselinama, a smjesa aminokiselina može se odijeliti i identificirati kromatografijom na papiru. Masena spektrometrija važno je oruđe za karakterizaciju i identifikaciju proteina, a trodimenzionalna struktura proteina može se odrediti kristalografijom pomoću X-zraka i spektroskopijom NMR.

5.1. VLAKNASTI PROTEINI

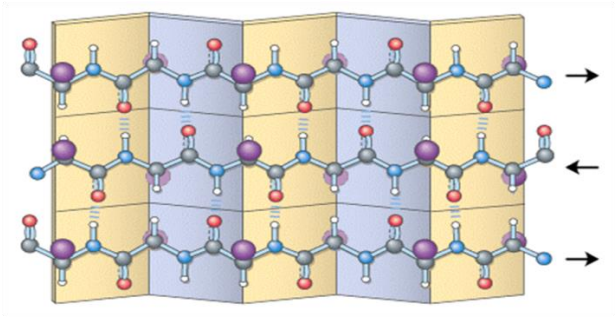
Vlaknasti proteini su dugačke, izdužene molekule koje se odlikuju velikom mehaničkom čvrstoćom i čine strukturu životinjskih tkiva. Fibroin (svila), keratin (vuna, kosa, nokti, rogovi, perje), kolagen (koža) i miozin (mišići) pripadaju ovoj skupini proteina. U dvama proteinima, α-keratinu i kolagenu, nalaze se specijalni tipovi uzvojnica.

5.1.1. Svila

Svila je tanko proteinsko tkivo koje se dobije kada ličinke nekih kukaca, najčešće dudova svilca, pletu čahure koje su im potrebne pri transformaciji u lepitire. Dudov svilac proizvodi najznačajnije i najkvalitetnije svile i on je ujedno jedini od svilaca koji se uzgaja radi dobivanja svile. Kada gusjenica dostigne potpuni rast, počinje izlučivati dvostruku nit (fibroinsku nit) obavijenu bjelančevinom (sericin). Sericin čini oko 22% svilene mase i ima ulogu ljepila te sljepljuje dvije fibroinske niti u jednu čvrstu nit koja na zraku očvrsne i tako nastaje kompaktna čahuraiz koje se dobivaju svilena vlakna šap, floret i buret. U

procesu proizvodnje svile ličinke se ubijaju parom ili vrućim zrakom, a čahure potom uranjaju u vodu da se svileno ljepilo omekša. Nakon uklanjanja vanjskog sloja čahure, uz pomoć rotirajuče četke pronalazi se početak niti i odmotava uz udruživanje niti od 5 do 10 čahura. Niti svile omekšavaju se umakanjem u ulje, a potom se peru od sericina sapunima sa što manjim sadržajem alkalija. Ovim postupcima svila izgubi na težini oko 25%, pa se provodi tretiranje vlakna (punjenje) vodenim otopina $SnCl_4$ i Na_2HPO_4, koje na vlaknu daju Sn-fosfat koji se pomoću Na-silikata prevodi u Sn-silikat.

Struktura molekule svile sadrži velik udio nesupstituirane aminokiseline, glicina. Glicinski segmenti stvaraju ravne, glatke, istegnute lance koji se vrlo gusto slažu. Posljedica takvog slaganja je kristalinična struktura koja daje čvrstoču i malu fleksibilnost. Kristalični dio fibroina je heksapeptid $(\text{-Gly-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-})_n$. Polipeptid je složen u antiparalelne β-naborane ploče, što omogućava višestruke vodikove veze okomite na peptidne lance. Općeniti prikaz antiparalelne β-konformacijeprikazan je slikom 14. Ovisno o vrsti aminokiselina, mijenja se stupanj kristaličnosti fibroina.



Slika 14. Prikaz antiparalelne β-konformacije.

5.1.2. Vuna

Vuna je netopljivi životinjski protein sastavljen od vlaknastog proteina keratina. Peptidni lanci izgrađeni su od aminokiselina s težim bočnim lancima. Iz tog razloga peptidni lanci ne mogu stvarati nabrane ploče već isključivo α-uzvojnice. Tako nastali peptidi povezani su u skupine od tri lanca i tvore protofibrile, a jedanaest protofibrila tvori mikrofibril u kojem devet protofibrila okružuje dva. U prostoru unutar mikrofibrile između protofibrila nalazi se proteinska matrica s visokim udjelom sumpora. Više mikrofibrila tvori jedan makrofibril.

U polimernim lancima prisutne su intermolekulske i intramolekulske sile i disulfidne veze između cisteinskih skupina. α-keratinska vlakna mogu se istegnuti na približno dvostruku duljinu zagrijavanjem u vlažnoj sredini. Istegnuti protein tada ima oblik sličan konformaciji naborane ploče. α -keratini nisu stabilni u β-konformaciji zbog

neveznih međudjelovanja između skupina bočnih lanaca. Takva vlakna mogu se vratiti opet u prvobitni oblik. Duljina vlakna većinom je 5 do 15cm, a promjer vlakna od 12μm kod vrlo finih do 70μm kod vrlo grubih vlakana. U usporedbi s mnogim drugim tekstilnim vlaknima, čvrstoća vune je mala. Međutim, vunena su vlakna razmjerno elastična i prije prekida se znatno produlje (30% do 60%).

Promjena oblika dovodi do reduktivnog cijepanja disulfidnih veza i tvorbe novih poprečnih veza preko disulfidnih i drugih skupina. Reakcijom dihalogenalkana i reducirane tvari nastaju poprečne veze. Takve izmjene poprečnih veza mogu poslužiti za utiskivanje nekog stalnog uzorka na vunenu tkaninu. Podatna proteinska struktura vune daje tkaninama odlična svojstva. No, voda prilikom pranja narušava vodikove veze i vlakna se skvrče i poprimaju svoju izvornu α-keratinsku konformaciju, a djelovanjem sintetičkih vlakana sprečava se ta pojava.

5.1.3. Kolagen

Najčešći protein u sisavaca je **kolagen**, tvori 75 % ljudskog tijela. Glavni je vlaknasti protein kože, kostiju, tetiva, ligamenata i drugih vezivnih tkiva. Taj izvanstanični protein štapićasta je molekula duga oko 300 nm i promjera samo 1,5 nm. Sastoji se od tri polipeptidna lanca koji tvore trostruki heliks, tzv. protofibril ili tropokolagen, od kojih svaki sadržava gotovo 1000 aminokiselina. Vrlo čest niz aminokiselina je glicin-prolin-hidroskiprolin.

Kolagenska uzvojnica razlikuje se od α-uzvojnice. Nema vodikovih veza duž lanca, dakle uzvojnicu stabiliziraju sterička odbijanja pirolidinskih prstenova prolina i hidroksiprolina. Pirolidinski prstenovi uklanjaju se jedan drugom kad polipeptidni lanac poprimi oblik uzvojnice koja ima približno tri aminokiseline po okretu. Tri se niti obavijaju jedna oko druge tvoreći superuzvojnicu koju stabiliziraju vodikove veze među nitima. Vodikove se veze stvaraju između NH-skupina glicinskih ostataka i CO-skupina u ostalim lancima. U vodikovim vezama sudjeluju i hidroksilne skupine hidroksiprolina, a nedostatak hidroksilnih skupina uzrokuje bolest skorbut. Unutrašnjost trolančane uzvojnice vrlo je zbijena, što uvjetuje da glicin bude prisutan na svakom trećem položaju, te se jedino glicinski ostatak može smjestiti u unutrašnji položaj.

Do danas je poznato 19 vrsta kolagena, a primarna su 4 tipa kolagena:

1. Tip I: osnovni sastojak kože, kostiju i tetiva,

2. Tip II: osnovni sastojak hrskavice,
3. Tip III: najzastupljeniji u tkivu embrija, a kod odraslih u krvnim žilama i probavnim organima,
4. Tip IV: pronađen isključivo u osnovnim staničnim membranama.

Zagrijavanjem kolagena uništava se njegova struktura, trostruki heliks se odvija te se lanci razdvajaju. Nakon što se denaturirana masa ohladi upija svu vodu iz neposredne okoline ze nastaje želatina.

5.2. KAZEIN

Kazein je naziv za skupinu srodnih fosfoproteina koji čine 80% ukupnih proteina u kravljem mlijeku, sadržan je u mlijeku do 3 % u obliku kalcijevih soli. Kazein je sastavljen je od 21 različite aminokiseline i smjesa je α, β, γ i κ kazeina. Velika kazeinska molekula sastoji se od stotina aminokiselina s bočnim lancima, koji sadrže više karakterističnih skupina kao što su hidroksilna, amino, amido i karboksilna skupina. Kazein sadrži otprilike 0.9% fosfora koji se nalazi u fosfatnim skupinama vezanim na hidroksilne skupine na bočnim lancima treonina i serina,iz tog razloga se kazein svrstava u fosfoproteine. Fosfatne skupine u kazeinskoj molekuli s kalcijevim ionima daju soli. Sadrži relativno velik udio prolina zbog čega je slabo reaktivan. Ne sadrži disulfidne mostove, što za posljedicu ima mali stupanj tercijarne strukture. Hidrofoban je, pa je slabo topljiv u vodi. U mlijeku se nalazi u obliku kalcijevih soli, Ca^{2+}-kazeinata, i suspendiran je u obliku micela. Izoelektrična točka Ca^{2+}- kazeinata je 4.6, a s obzirom da je pH mlijeka 6.6, Ca^{2+}-kazeinat je u mlijeku negativno nabijen. Dodatkom kiseline, neutraliziraju se negativni naboji i neutralni kazein se taloži, a Ca^{2+} ioni ostaju u otopini. Izrazito je fleksibilan jer molekule ne stvaraju kristaličnu strukturu.

6. KAUČUK

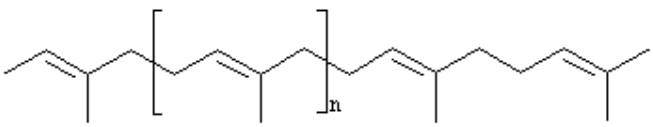
Kaučuk je polimer poli(izopren) i temeljna je sirovina za proizvodnju gume i gumenih proizvoda. Prema podrijetlu razlikuje se prirodni i sintetski kaučuk. Guma je materijal koji se dobije preradom prirodnog ili sintetskog kaučuka, drugih elastomera i pored osnovnog polimera sadrži različite dodatke.

Prirodni kaučuk ili prirodni poli(izopren) osušeni je mliječni sok (lateks) tropskog drveća iz roda kaučukovca. Jedan je od najvažnijih biološki neaktivnih prirodnih polimera, a upotrebljavali su ga Maje u Centralnoj i Južnoj Americi prije 12. stoljeća. 95 % svjetske proizvodnje prirodnog kaučuka daje plantažni uzgoj biljke *Havea brasiliensis,* koja potječe iz doline Amazone. Mliječni sok se dobiva urezivanjem kore kaučukovca iz koje on onda istječe, što je prikazano na slici 15. Njegov sastav i količina ovise o vrsti drveta.



Slika 15. Sakupljanje mliječnog soka.

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(izopren) kreće se između 200 000 i 500 000. Kaučuk u prirodi ne nastaje polimerizacijom izoprena, nego enzimatskom polimerizacijom izopentenil pirofosfata. Dolaze u obliku velikih lančastih makromolekula, koje se pri istezanju razvlače i tvore vrlo dugačke paralelne snopove, što je osnova velike elastičnosti proizvoda na bazi kaučuka. Polimerni lanac prirodnog kaučuka prikazan je na slici 16.



Slika 16. Polimerni lanac, kaučuka.

Proizvodnja prirodnog kaučuka počinje koagulacijom lateksa dodatkom razrijeđenih kiselina (mravlja, octena). Stajanjem nastaje talog kaučuka, koji se odvaja, ispire vodom i obrađuje, a zatim suši toplim zrakom i izvlači u vrpce. Prirodni kučuk sadrži masne kiseline, koje djeluju kao stabilizatori i proteine koji ubrzavaju vuklanizaciju. Kaučuk je amorfne strukture, na temperaturi višoj od 100 °C je ljepljiv i mekan poput voska.

Ciklički kaučuk ima staklište oko 90 °C i svojstva poput vulkanizirane gume, a upotrebljava se za printerske boje, lakove i ljepila te je jedan od derivata prirodnog kaučuka. Klorirani kaučuk sadrži oko 65% klora, a dobije se kloriranjem prirodnog kaučuka, otporan je na djelovanje alkalija, a njegova otopina se upotrebljava za lijepljenje elastomera i metala te je također jedan od derivata prirodnog kaučuka.

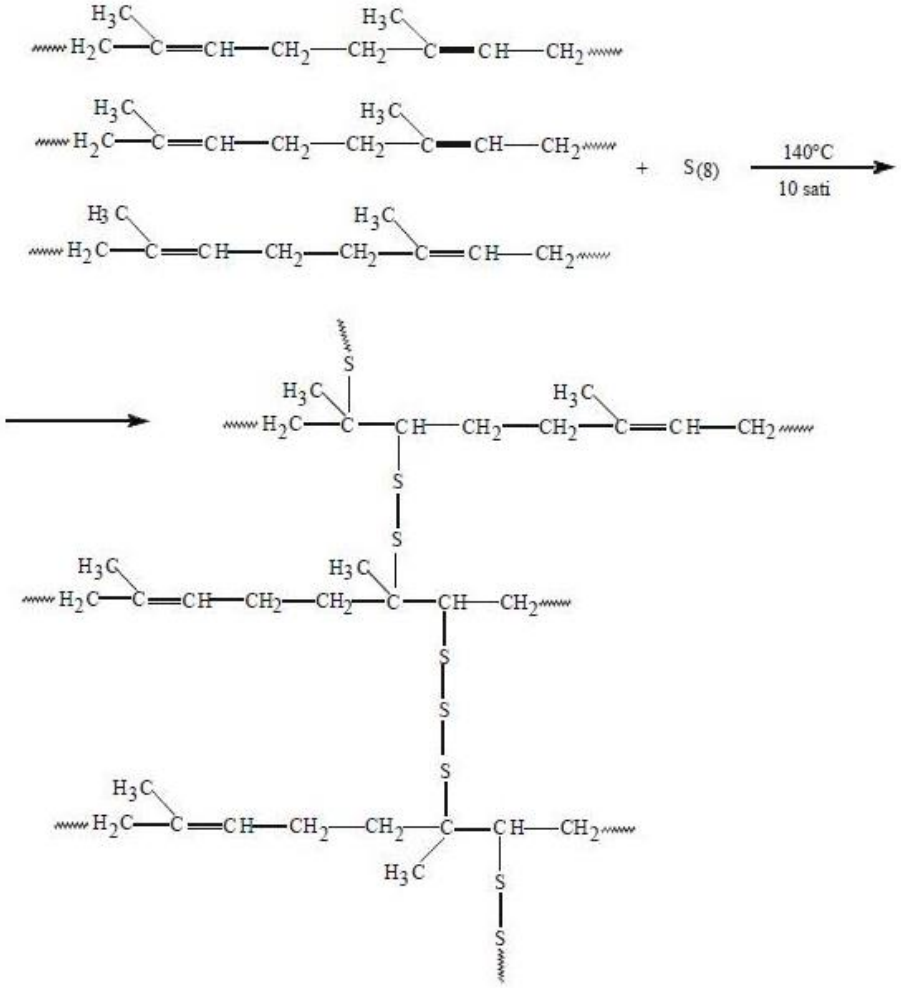
6.1. PROCESI PRERADE KAUČUKA

Obradom na zagrijanim dvovaljcima ili u miješalicama kaučuku se smanjuje molekulska masa pa postaje plastičan i prikladan za daljnju prerabu.

Mastikacija je proces mehaničke i termooksidacijske razgradnje lanaca poli(izoprena) u lance manje molekulske mase. Pri ovom procesu kaučuk se djelomično oksidira te dolazi i do skračivanja lanca, na ovaj se način dobije materijal niže viskoznosti, koji lakše prihvaća različite dodatke (punila, antioksidanse).

Vuklanizacija je proces kojeg je 1839. godine razvio C. Goodyear, koji je prvi proizveo gumu zagrijavanjem smjese prirodnog kaučuka i sumpora. Proces je dobio ime prema rimskom bogu vatre i kovača Vulkanu. Kako bismo prirodnu gumu učinili elastičnijom, podvrgava se zagrijavanju sa sumporom. Između poliizoprenskih lanaca nastaju sulfidne i disulfidne poprečne veze, uzrokujući krutost koja onemogućuje plastično tečenje. U procesu vuklanizacije pomoću sumpora stvaraju se jaka kemijska umreženja (do 5%) između polimernih lanaca kaučuka uz otvaranje nekih dvostrukih veza. Dakle ovim procesom makromolekulski se lanci međusobno povezuju. Mekana guma sadrži 1-2% sumpora. No, dodatkom do 35% sumpora nastaje tvrda guma te se postiže gotovo maksimalan broj premoštenja između lanaca. Ako nastane previše poprečnih veza guma postaje kruta i gubi svojstva elastomera. Topla vulkanizacija je proces koji se provodi zagrijavanjem kaučuka elementarnim sumporom na približno 140 ºC, što je prikazano na slici 17., dok se hladna vulkanizacija provodi na sobnoj temperaturi uz sumporov klorid. Kako bi se vulkanizacija ubrzala dodaju se različiti ubrzivači (tiokarbamati, tiazoli), zatim

se smjesi iz koje se proizvodi guma dodaju i aktivatori (cinkov oksid), omekšivači (masne kiseline, mineralna ulja, esteri i parafini), antioksidansi, pigmenti, punila i ostalo.



Slika 17. Vulkanizacija kaučuka.

7. PRIRODNE SMOLE

Prirodne smole amorfni su proizvodi koji se većinom nalaze u stabljici i kori mnogih vrsta drveća, kao fiziološka smola, te se i izlučuju iz njih u obliku balzama (otopine smole u eteročnim uljima) nakon ozljede drveta prirodnim putem. Stvaranjem zaštitnog sloja na nakon oštećenja spriječen je prodor štetnih mikroorganizama te ujedno i gubitak vode iz oštećenog tkiva biljke. Kada iz balzama ispare hlapljiva ulja u kojima su otopljenje, smole zaostaju kao krte i prozirne mase, a tako dobivene smole su recentne ili svježe smole. Jantar i kopali spadaju u fosilne smole, a postoje i smole životinjskog podrijetla (šelak). Smole u čistom stanju su bez okusa i mirisa, boja im je najčešće žuta ili

smeđa, netopljive su u vodi, u alkoholu se neke otapaju veoma lako (benzojeva smola), dok druge samo djelomično (kopali), a u drugim su organskim otapalima potpuno topljive. Razlikujemo prema starosti recentne (suvremene), recentno-fosilne i fosilne smole. Recentna smola se izlučuje kao gusta i ljepljiva masa, hlapljivi dio te mase isparava, a ostatak polimerizira i oksidira. Topljivost smole smanjuje se starenjem.

Smolarenje je postupak dobivanja smola i balzama iz pojedinih vrsta crnogoričnog drveća, koje ima razvijene smolne kanale, smolenice. Iz stabla se smola dobiva pravljenjem ozljeda na kori, različitih oblika i položaja, ovisno o tehnici smolarenja.

Najvažnija prirodna smola je **kolofonij**, koja je dobila ime po gradu Kolofonu, gradu u antičkoj Grčkoj poznatom po proizvodnji kolofonija. Tamnožute je do svijetlosmeđe boje, što je vidljivo iz slike 18., a dobiva se smolarenjem iz balzama borova i drugog crnogoričnog drveća mediteranskog područja. Zagrijavanjem postaje ljepljiv, ne otapa se u vodi, a otapa se u organskim otapalima i lužinama. Služi za proizvodnju papira, sapuna, lakova te i grafičkih boja. Glavni proizvod smolarenja je balzam koji se naziva terpentin, a sastoji se od terpentinskog ulja i kolofonija u omjeru 30:70, te se on industrijski prerađuje destilacijom kako bi se hlapljivo terpentinsko ulje odvojilo od nehlapljivog kolofonija. Kolofonij je po kemijskom sastavu smjesa organskih spojeva, a najviše smolnih kiselina od kojih je najvažnija abijetinska kiselina $C_{20}H_{30}O_2$.



Slika 18. Prirodna smola kolofonij

Smola koja se dobiva iz kore drveta *Tetraclinis articula* iz porodice čempresa, naziva se **sandarak**. Svjetložute je boje, mekana i ugodna mirisa, koji se oslobađa zagrijavanjem. Upotrebljava se u proizvodnji lakova, kao zaštitni premaz za slike i u proizvodnji mirisa.



Slika 19. Sandarak, prirodna smola.

Damar je smola slabog aromatičnog mirisa, koji se uglavnom dobiva iz porodice drveća *Dipterocarpaceae* u Indoneziji. Najbolja vrsta damar smole dobiva se iz stabla *Shorea wiesneri.* Crni damar potječe od biljke *Canarium strictum*. Damaronska kiselina $C_{30}H_{50}O_6$ čini 25% smolne mase u svom sastavu osim karboksilne ima i 4 hidroksilne skupine. Damar se upotrebljava u proizvodnji emajl-lakova, u obradi papira, u farmaciji za priređivanje flastera, mikroskopiji, fotografiji.

Mastiks ili mastik je smola koja se dobiva se od grmolikog drveća *Pistacia lentiscu.* Nekada se koristila u medicinske svrhe, a danas se koristi u zaštitnim lakovima za uljne slike, u litografiji, pri proizvodnji sapuna kozmetike i parfema.

Jantar pripada skupini fosilnih smola, najčešće je žute boje, ali može biti i smeđe i crven, i još rijeđe modar ili zelen, masnog sjaja. Najtvrđa je prirodna smola, a trljanjem postaje negativno električki nabijen. U svom sastavu ima jantarnu kiselinu i eterična ulja. Nalazi se u obliku zrnja u "plavoj zemlji" na obalama Baltika, a nastala je od četinjača koje su rasle u prošlim geološkim razdobljima. Jantar je od davnina služio za izradu nakita i dekorativnih predmeta zbog svog dekorativnog izgleda.

Šelak je smola životinjskog podrijetla. Proizvode ga štitne uši, *Laccifera lacca*, insekt dakle izlučuje smolastu tvar kojom se prekrivaju grane drveća. Smola se zatim s grana sastruže, usitni, isprire vodom radi uklanjanja nečistoća, a potom rafinira taljenjem. Šelak je umreženi polimer koji se sastoji od estera različitih alkohola i trihidroksipalmitinske (aleurinske) kiseline. Tali se na temperaturi od 80ºC, dok pri višim temepraturama zbog umreženja postaje netopljiv i netaljiv. Šelak se upotrebljava za premaze, kao prevlaka lijekova u tabletama, kao izolator, lijepilo u prehrambenoj industriji.



Slika 20. Šelak, prirodna smola.

Bitumen je zajedničko ime za smjese organskih spojeva, ugljikovodika i njihovih nemetalnih derivata, koji se nalazi u prirodi ili se dobiva preradom nafte. U širem smislu u bitumene se ubrajaju nafta, prirodni plin, asfaltiti, ozokerit i dio bituminoznih ugljena, potom proizvodi nastali destilacijom i krekiranjem nafte, a i prirodni bitumeni nastali od ugljikohidrata, bjelančevina, smola, masti, voskova izravnim ili neizravnim kemijskim promjenama. U užem smislu u bitumen je naziv za asfaltni bitumen, koji je crna, ljepljiva, na sobnoj temperaturi čvrsta ili polučvrsta masa. Prirodni asfaltni bitumen je mekana čvrsta ili polučvrsta lako taljiva tvar, a afaltit je čvrsta, tvrda i teško taljiva ili čak netaljiva tvar. Bitumen se upotrebljava u cestogradnji, u građevinarstvu za hidroizolaciju, dio bitumena troši se i prerađuje npr. za zalijevanje baterija i kabela, u proizvodnji lakova i boja, te kao zaštita od korozije.

8. ZAKLJUČAK

U obrađenom završnom radu s temom "Prirodni polimeri" na temelju teksta i sadržaja koji je iznesen, možemo zaključiti da su polimeri veoma rasprostranjeni i da imaju široku i raznoliku upotrebu u svakodnevnom životu, ali i u mnogim granama industrije. Na temelju njihove podjele na sintetske i prirodne polimere, možemo zaključiti da prirodni polimeri imaju važnu ulogu u odvijanju životnih procesa te da su pretežito biopolimeri od kojih su izgađeni živi organizmi.

9. LITERATURA

1. S.H. Pine, Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
2. J. M. Berg, J.L. Tymoczko, L. Stryer, Biokemija, Školska knjiga, 2013.
3. J. Gorzynski Smith, Organic Chemistry, Third Edition, McGraw-Hill Companies, New York, 2011.
4. T.W.Graham Solomons, C.B.Fryhle, Organic Chemistry, 10th ed., John Wiley & Sons, Inc., New Yourk, 2011.
5. R. Čunko, V. Friščić, Tekstilna vlakna, Naklada Modus, Zagreb, 2001.
6. B. Andričić, Prirodni polimerni materijali, Sveučilište u Splitu, Split, 2009.
7. http://www.enciklopedija.hr/ 2015.