

SLOBODAN JOVANOVIĆ
ŽELJKO STOJANOVIĆ
KATARINA JEREMIĆ

Tehnološko–metalurški fakultet,
Beograd

PREGLEDNI RAD

678:620.284

POLIMERI NA BAZI OBNOVLJIVIH SIROVINA

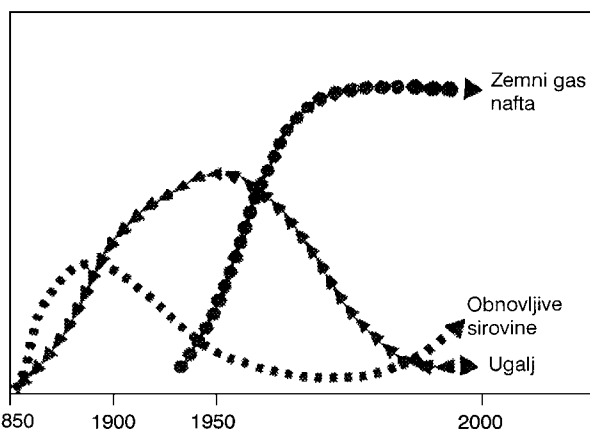
Osnovne sirovine za hemijsku industriju, pa prema tome i za proizvodnju polimera su nafta i zemni gas. Imajući u vidu da su izvori nafte i zemnog gasa ograničeni, treba očekivati da će pre ili kasnije doći do njihovog iscrpljivanja. Zbog toga se u svetu intenzivno traga za novim – obnovljivim izvorima sirovina za hemijsku industriju. U okviru ovoga rada ukratko su prikazani rezultati do kojih se u svetu došlo u iznalaženju i korišćenju obnovljivih sirovina za proizvodnju prevashodno polimernih materijala.

Pod pojmom "obnovljive sirovine" podrazumevaju se u užem smislu proizvodi biljnog porekla, odnosno, proizvodi biosinteze, koji se na različite načine koriste za zadovoljenje ljudskih potreba. U obnovljive sirovine u širem smislu se mogu svrstati i proizvodi životinjskog porekla kao što su vuna, krzno, koža, kosti, masti i surutka, koji nastaju kao sporedni proizvodi pri pripremi i korišćenju osnovnih prehrambenih proizvoda životinjskog porekla. Obnovljive sirovine, pored primene za proizvodnju prehrambenih proizvoda u poslednjih petnaestak godina sve više dobijaju na značaju kao osnovne sirovine za hemijsku industriju i kao energenti [1].

Ljudi su koristili obnovljive sirovine praktično od početka svoje egzistencije na zemlji i to prvenstveno za ishranu, proizvodnju odeće, kao građevinski materijal i za proizvodnju energije. Ljudi i danas koriste obnovljive sirovine u iste namene, mada namena i intenzitet korišćenja značajno zavise od geografskog položaja i stepena razvijenosti zemalja u kojima žive.

Ljudi su vrlo davno počeli da koriste obnovljive sirovine kao polazne sirovine za dobijanje hemijskih proizvoda. U prilog tome govori činjenica da je na glinenim pločicama još pre 4000 godine zapisana receptura za proizvodnju sapuna od natrijum–hidroksida i biljnih ulja [2].

Iz podataka o razvoju industrijske hemije, koja počinje intezivno da se razvija pre oko 150 godina, može se konstatovati da su u početnoj fazi razvoja obnovljive i fosilne sirovine paralelno korišćene u hemijskoj industriji i oko 1900. godine odnos obnovljivih i fosilnih sirovina u hemijskoj industriji je iznosio 1:1. Obnovljive sirovine iz hemijske industrije je delimično potisnuo uglj, a zatim su zahvaljujući vrlo brzom razvoju petrohemijske polovinom prošloga veka, nafta i zemni gas skoro potpuno potisnuli kako obnovljive sirovine tako i uglj iz hemijske industrije. Kako je menjana sirovinska baza hemijske industrije sa vremenom prikazano je na slici 1.



Slika 1. Promena sirovinske baze hemijske industrije sa vremenom

Figure 1. Change of raw material base for the chemical industry with time

Početak razvoja industrijske hemije polimernih materijala – plastičnih masa se smatra period između 1850 i 1900. godine. U tom periodu su istraživači uspeali da iz drveta izdvoje celulozna vlakna i da ih jednostavnim hemijskim modifikovanjem prevedu u korisne produkte kao što su celulozoid, celofan, veštačka svila itd. U toj prvoj fazi razvoja hemijske industrije, polimerni materijali su dobijani modifikovanjem kako celuloze tako i drugih prirodnih polimera (škrob, belančevine itd.), što praktično znači da su u prvoj fazi razvoja hemije polimera za njihovu proizvodnju najvećim delom korišćene obnovljive sirovine (slika 1).

Kao rođendan sintetskih polimera – plastičnih masa smatra se 1910. godina u kojoj se posle kratkog vremena razvoja, na svetskom tržištu pojavio bakelit, koji predstavlja termoočvršćavajuću plastičnu masu na bazi fenola i formaldehida. Bakelit je jedna od retkih plastičnih masa, koja i danas ima svoje mesto na svetskom tržištu polimernih materijala. U tabeli 1 su navedeni podaci o vremenu otkrića i vremenu pojavljivanja na svetskom tržištu nekoliko značajnijih sintetskih polimernih materijala.

Adresa autora: S. Jovanović, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegijeva 4, P. Box 494, YU–11001 Beograd
Rad primljen: Juli 3, 2002.
Rad prihvaćen: Oktobar 9, 2002.

Tabela 1. Godina otkrića i početka proizvodnje nekoliko značajnih sintetskih polimernih materijala
Table 1. Year of discovery and the beginning of production of some significant polymer materials

Polimer	Godina otkrića	Godina početka proizvodnje
Bakelit	1907	1910
Metilkaučuk	1912	1915
Polimetilmetakrilat–pleksiglas	1888	1928
Polibutadien – buna	1911	1929
Polivinilacetat	1912	1930
Polistiren	1839	1930
Polivinilhlorid	1838	1931
Poliamid – najlon	1934	1938
Polieten – visokog pritiska	1933	1938
Poliuretani	1937	1940
Polisiloksani	1901	1942
Epoksidne smole	1938	1946
Politetrafluoreten – teflon	1939	1950
Poliestar – trevira	1941	1953
Polieten – malog pritiska	1953	1955
Polipropen – izotaktički	1954	1957
Polipropen – sindiotaktički	1990	2000
Polistiren – sindiotaktički	1990	2000

Kao što se na osnovu podataka navedenih u tabeli 1 može videti najveći broj polimera koji se danas koriste je otkriven do polovine prošlog veka kada je započela i njihova skromna proizvodnja.

Međutim, kada je sredinom prošlog veka počeo nagli razvoj petrohemijske, razvijene su i rentabilne sinteze monomera, kao i efikasni postupci njihove polimerizacije, odnosno, započela je intenzivna proizvodnja potpuno sintetskih polimera. U toku 1952. godine je proizveden prvi milion tona sintetskih polimera, a u toku 2001. godine u svetu je proizvedeno preko 180 miliona tona polimernih materijala sintetizovanih od monomera dobijenih preradom nafte [3]. Takav brz razvoj proizvodnje i potrošnje do sada nije zabeležen ni za jednu drugu vrstu materijala. Brzom razvoju industrijske proizvodnje polimernih materijala je doprinela praktično neograničena dostupnost i relativno niska cena nafte na svetskom tržištu, kao i njihova izuzetna svojstva. Nafta kao sirovina za hemijsku industriju, a samim tim i za proizvodnju polimera je još uvek bez konkurencije i po ceni i po kvalitetu.

Prema prognozi IEA (International Energy Agency) ukupna potrošnja nafte treba da poraste od 68 miliona barela na dan u 1992. godini na oko 92 miliona barela na dan u 2010. godini. U istom periodu potrošnja zemnog gasa treba da poraste od 1,75 do 2,26 milijardi tona naftnog ekvivalenta. Sada se najveći deo nafte koristi za proizvodnju energije, a samo oko 8 mas. % se u proseku

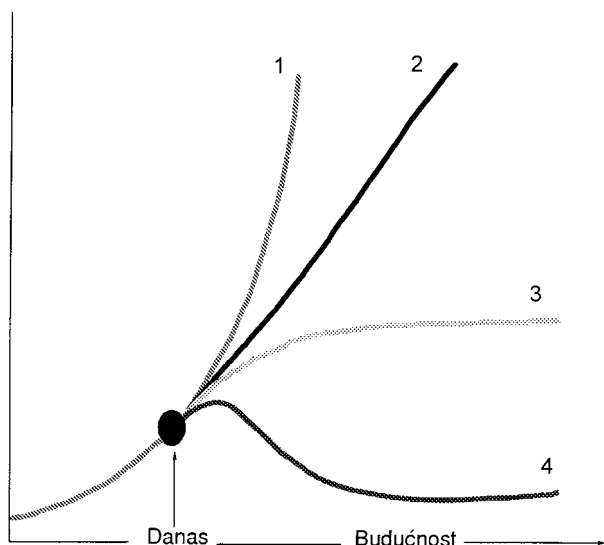
utroši kao sirovina za hemijsku industriju [4]. Imajući u vidu da su svetske rezerve osnovnih fosilnih i mineralnih sirovina ograničene, da se broj stanovnika na zemlji dnevno povećava za 250000 i da potrebe ukupnog stanovništva za energijom i materijalima permanentno rastu, može se očekivati da će u dogledno vreme rezerve nafte i mineralnih sirovina biti iscrpljene. U literaturi je objavljen veliki broj prognoza u kojima se predviđa tok potrošnje pojedinih sirovina do konačnog iscrpljenja. Prema najvećem broju ovih prognoza predviđa se da će proizvodnja, a samim tim i potrošnja nafte i zemnog gasa dostići maksimum između 2030 i 2050. godine i da će zatim početi da opada što će sigurno izazvati energetska krizu svetskih razmera [4].

Sa druge strane prekomerna potrošnja fosilnih goriva je doprinela značajnom zagađenju životne sredine. Sagorevanjem samo 100 dm³ nafte oslobodi se 283 kg CO₂. Smatra se da je nagomilana količina ugljen dioksida, fluorovanih ugljovodonika i oksida azota i sumpora u atmosferi doprinela delimičnom uništavanju ozonskog omotača i pojavi efekta staklene bašte, što je imalo za posledicu povećanje prosečne temperature na zemlji za 0,8°C. Veliki broj istraživača i mislećih ljudi u svetu smatra da će neumereno korišćenje prirodnih resursa i nepreduzimanje odgovarajućih mera zaštite, naročito od strane razvijenih zemalja, sigurno nepovratno degradirati životnu sredinu i da će dovesti u pitanje opstanak ljudi na zemlji [5]. Da bi se obezbedio pristojan život budućim generacijama ljudi na zemlji Schmidt–Bleek smatra da je upravo sada poslednji trenutak da se preduzmu odgovarajuće mere i spreči ekološka destabilizacija zemlje. Na slici 2 je dat scenario globalne potrošnje sirovina sa vremenom za slučaj da se:

- ne preduzmu nikakve mere u cilju racionalizacije potrošnje, što sigurno vodi u brzu ekološku katastrofu (kriva 1),
- potrošnja zamrzne na sadašnjem nivou, što malo sporije vodi u ekološku katastrofu (kriva 2),
- izvrši sveobuhvatna racionalizacija proizvodnje različitih dobara i uvede opšta štednja, što ekološku katastrofu odlaže na neodređeno vreme (kriva 3) i
- deset puta smanji potrošnja sirovina u razvijenim zemljama sveta povećanjem efikasnosti proizvodnje i racionalizacijom potrošnje, što sigurno obezbeđuje stabilan razvoj (kriva 4).

Schmidt–Bleek smatra da će zemlje koje budu prihvatile i obezbedile razvoj prikazan krivom 4 biti u budućnosti vodeće zemlje sveta [5].

Kao što se iz do sada napisanog može shvatiti prvo su istraživači, a zatim i veliki broj političara, konačno shvatili da su količine mineralnih i fosilnih sirovina na zemlji ograničene i da ih, pri sadašnjem tempu potrošnje, u bliskoj budućnosti neće biti dovoljno, te da je krajnje vreme da se traže alternativni izvori energije i sirovina. U daljem tekstu će biti reči uglavnom o alternativnim izvorima sirovina za hemijsku industriju, a posebno proizvodnju polimernih materijala. Kao što je već nave-



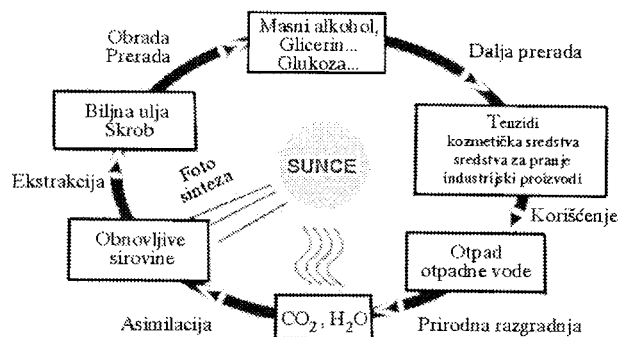
Slika 2. Scenario globalne potrošnje sirovina sa vremenom po Schmidt-Bleek-u

Figure 2. Scenario of the global consumption of raw materials with time according to F. Schmidt-Bleek

deno za potrebe ukupne hemijske industrije se u proseku koristi samo oko 8 mas.% proizvedene sirove nafte godišnje. Od te količine se oko 60 mas.% koristi za proizvodnju polimernih materijala. Sa tako malim udelom u potrošnji hemijska industrija nije u mogućnosti da utiče na cenu nafte, koja ima značajne oscilacije u toku jedne godine, ali se permanentno povećava u toku dužeg perioda, što će sigurno negativno uticati na profit i dalji razvoj hemijske industrije [6].

Sa druge strane, veliki broj proizvoda hemijske industrije na bazi nafte, a naročito polimerni materijali, za vreme proizvodnje i posle upotrebe doprinosi zagađenju životne sredine [7]. Vreme korišćenja predmeta od polimernih materijala je usled starenja ili načina primene ograničeno, pa se oni posle kraćeg (predmeti za jednokratnu upotrebu) ili dužeg vremena nađu na deponijama za odlaganje otpada. U svetu su nagomilane ogromne količine komunalnog otpada u kome polimerni materijali zauzimaju značajno mesto. Činjenica da polimerni materijali imaju malu gustinu i da se često radi o šupljim telima (odnos zapreminskog i masenog udela polimera u komunalnom otpadu iznosi 3,5), stiče se utisak da je udeo polimernih materijala u komunalnom otpadu mnogo veći nego što u stvari jeste i da zauzima preveliki deo i onako oskudnog prostora na deponijama. Imajući u vidu optimističke prognoze o povećanju proizvodnje polimernih materijala, može se očekivati da će se povećavati i udeo polimernih materijala kako u komunalnom tako i u drugim vrstama otpada. Cena odlaganja komunalnog otpada u savremeno uređenim deponijama se u razvijenim zemljama kreće oko 60 dolara po toni. Deponije velikog broja gradova i u razvijenim zemljama su praktično popunjene, a nove se zbog visokih cena ne grade odgovarajućom brzinom. Zbog toga se prema nekim procenama oko jedan milion tona polimernog otpa-

da, zajedno sa komunalnim otpadom nađe u moru. Zbog ljudske nebrige, polimerni otpad se i na kopnu vrlo često sreće van deponija, što iritira građane i ekološka društva, pa su sve oštriji zahtevi vladama, pre svega razvijenih zemalja, da se započne sa proizvodnjom hemijskih proizvoda na bazi obnovljivih sirovina, koji pri biorazgradnji neće povećavati sadržaj CO_2 u atmosferi i zagađivati životnu sredinu. Zbog toga su razvijene zemlje sveta bile primorane da ulažu velika sredstva i angažuju značajan deo svojih istraživačkih kapaciteta za iznalaženje alternativnih izvora sirovina za hemijsku industriju. Na osnovu rezultata tih istraživanja konstatovano je da je biomasa, kao obnovljiva sirovina, praktično jedina ozbiljna alternativa nafte. Kao proizvod biosinteze na zemlji godišnje nastane od 170 do 200 milijardi tona biomase i ona se praktično nalazi na dohvata ruke. Od ukupne količine biomase, koje biljke godišnje sintetizuju, ljudi za sada koriste samo oko 6 milijardi tona, odnosno, 2 do 3%. Za materijale na bazi biomase je karakteristično da se uključuju u zatvoreni kružni tok materije u prirodi. Na slici 3 je šematski prikazano nastajanje obnovljivih sirovina biljnog porekla, korišćenje za dobijanje odgovarajućih proizvoda i njihovo uključivanje u kružni tok materije u prirodi. Biljke su u stanju da koristeći sunčevu energiju od vode i ugljen-dioksida iz atmosfere sintetizuju obnovljive sirovine, koje se najčešće samo posle ekstrakcije mogu dobiti u manje ili više čistom stanju. Od dobijenih sirovina se različitim hemijskim reakcijama može dobiti čitav niz niskomolekulskih i makromolekulskih supstanci, koje se daljim postupcima prerade prevode u različite finalne proizvode. Posle kraćeg ili dužeg vremena primene ovi proizvodi završavaju kao otpad, koji se u prisustvu vode i odgovarajućih enzima i bakterija može potpuno razgraditi do polaznih supstanci: vode i ugljen-dioksida. Činjenica da se proizvodi na bazi obnovljivih sirovina potpuno uključuju u kružni tok materije u prirodi je i njihova osnovna prednost u odnosu na najveći deo potpuno sintetskih proizvoda na bazi nafte.



Slika 3. Obnovljive sirovine i proizvodi od obnovljivih sirovina biljnog porekla kao deo zatvorenog kružnog toka materije u prirodi

Figure 3. Renewable raw materials and products based on renewable raw materials of plant origin as part of the cycles of matter in nature

Međutim, da bi biomasa mogla da se koristi kao sirovina za hemijsku industriju, neophodno je uložiti velike napore da se razrade efikasne metode sakupljanje biomase, ujednačavanja kvaliteta, kao i da se razviju nove tehnologije za proizvodnju, kako standardnih tako i novih međuprodukata na kojima bi se dalje razvijala proizvodnja niskomolekulskih kao i makromolekulskih hemijskih proizvoda – polimera. U cilju rešavanja navedenih problema u razvijenim zemljama se svi projekti koji se odnose na ovu problematiku svrstavaju u prioritete. Kao posledica takve politike u poslednjih petnaest godina je došlo i do značajnog porasta primene obnovljajućih sirovina, što je i pokazano na slici 1.

U daljem tekstu će biti detaljnije prikazano sadašnje stanje i perspektive korišćenja obnovljivih sirovina za proizvodnju polimernih materijala i aditiva za polimere.

OBNOVLJIVE SIROVINE ZA PROIZVODNJU POLIMERA I ADITIVA

Osnovne obnovljive sirovine biljnog porekla, koje se koriste za proizvodnju biorazgradivih polimernih materijala i aditiva za polimerne materijale su:

- drvo (celuloza, lignin i hemiceluloza),
- vlaknaste biljke,
- skrob,
- šećeri i
- biljna ulja.

U razvijenim zemljama se za proizvodnju polimera koristi samo nekoliko procenata obnovljivih sirovina. Osnovni razlog za ovako malu primenu je velika razlika cena između sirovina biljnog porekla i onih iz fosilnih sirovina. Zbog toga su osnovni napori u nauci i tehnologiji razvijenih zemalja usmereni ka smanjenju proizvodne cene obnovljivih sirovina uz postojan kvalitet i dovoljne količine, kao i smanjenje troškova proizvodnje polimernih materijala od obnovljivih sirovina. U poslednjih dvadeset godina došlo je do intenzivnog razvoja biologije, molekularne biologije, genetike, genetskog inženjerstva i biotehnologije što je omogućilo da se biljke tretiraju kao bioreaktori u kojima je moguće selekcijom i izborom uslova sinteze značajno uticati na prinos, selektivnost i kvalitet proizvoda i tako ga prilagoditi daljim hemijskim transformacijama. Postignuti rezultati na ovome polju se mogu smatrati ohrabrujućim. U razvijenim zemljama su već donete odluke da se u dogledno vreme (desetak godina) bar 20 mas.% hemijskih proizvoda, a među njima i polimernih materijala, proizvede na bazi obnovljivih sirovina. Na taj način bi se značajno doprinelo uštedi fosilnih sirovina i smanjenju zagađenja životne sredine. Da bi se takve odluke realizovale i obezbedile odgovarajuće količine obnovljivih sirovina u Evropskoj zajednici je već 1993. godine doneta odluka da se oko 10 miliona hektara obradivog zemljišta više ne koristi za gajenje biljaka za proizvodnju hrane za ljude i životinje, već za proizvodnju jednogodišnjih i višegodišnjih (do 12 godina) bilja-

ka, koje će se koristiti kao obnovljive sirovine za hemijsku industriju [8].

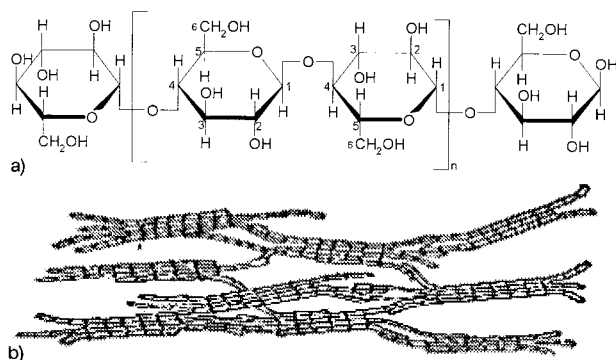
Neke od navedenih obnovljivih biljnih sirovina su niskomolekulske, a neke makromolekulske supstance – prirodni polimeri. Makromolekulske supstance se mogu uz dodatak odgovarajućih aditiva ili hemijske modifikacije direktno koristiti kao polimerni materijali. Niskomolekulske biljne sirovine se tek posle odgovarajućeg prečišćavanja i modifikacije mogu koristiti direktno kao aditivi, kao monomeri ili komonomeri za sintezu makromolekulskih supstanci ili kao deo hranljive podloga za biosintezu polimera.

U oko 6 milijardi tona biomase, koju ljudi za sada koriste, sa oko 2 milijarde tona ravnopravno su zastupljeni: drvo, žitarice/ulja i šećeri. Najveća količina toga drveta se koristi direktno u građevinarstvu, za proizvodnju nameštaja i kao energent. Relativno mali deo drveta se koristi za dobijanje celuloznih vlakana i drvenjače za proizvodnju oko 300 miliona tona papira, kartona i lepenke. Drvena masa se u proseku sastoji od 40 do 50 mas.% celuloznih vlakana, 20 do 30 mas.% lignina i 20 do 30 mas.% hemiceluloze. Da bi se dobila kvalitetna celulozna vlakna iz drveta je neophodno izdvojiti lignin i hemicelulozu. To se za sada najčešće ostvaruje hemijskim postupcima. Najznačajniji hemijski postupci izdvajanja celuloznih vlakana iz drveta su sulfatni i sulfatni postupak. Pri izdvajanju celuloznih vlakana iz drveta kao sporedni proizvod se dobija oko 50 miliona tona lignina, koji za sada ima vrlo ograničenu primenu.

Celulozna vlakna se u manjoj meri dobijaju iz jednogodišnjih biljaka kao što su pamuk, lan, kudeljica, slama žitarica ili šećerna trska.

Makromolekuli celuloze su linearni i sastoje se od molekula glukoze koji su povezani β -1,4-glukozidnom vezom. Osnovni strukturni element u makromolekulima celuloze je glukoza, a ponavljajuća jedinica je celobioza. Na slici 4 je prikazan makromolekul celuloze, kao i uprošćena struktura celuloznih vlakana.

Molarna masa celuloze zavisi od njenog porekla (pamuk, drvo, jednogodišnje biljke, alge itd.), kao i od postupka izdvajanja iz pomenutih sirovina i kreće se u granicama od 35000 do 1000000 g/mol. Molarna masa



Slika 4. Građa makromolekula celuloze (a) i celuloznih vlakana (b)
Figure 4. Macromolecules of cellulose (a) and cellulose fibres (b)

Tabela 2. Poređenje svojstava nekih prirodnih vlakana sa svojstvima konvencionalnih vlakana
 Table 2. Comparison of the properties of some natural fibers with the properties of conventional fibers

Vlakno	Gustina, g/cm ³	Prečnik, μm	Zatezna jačina, MPa	Young-ov modul, GPa	Izduživanje pri kidanju, %
Pamuk	1,5–1,6	–	287–800	5,5–12,6	7,0–8,0
Juta	1,3–1,4	525–200	393–773	13–26,5	1,16–1,5
Lan	1,50	–	345–1100	27,6	2,7–3,2
Konoplja	–	–	690	–	1,6
Ramija	1,5	–	400–038	61,4–128	1,2–3,8
Vlakna lišća agave	1,45	50–200	468–640	9,4–22,0	3–7
Vlakna lišća ananasa	–	29–80	413–1627	34,5–82,5	1,6
Kokosova vlakna	1,15	100–450	131–175	4–6	15–40
E-staklo	2,5	–	2000–3500	70	2,5
S-staklo	2,5	–	4570	86	2,8
Aramidno vlakno	1,4	–	3000–3150	63–67	3,3–3,7
Ugljenično vlakno	1,7	–	4000	230–240	1,4–1,8

celuloze izdvojene iz još neotvorenih kapsula pamuka ima izuzetno veliku molarnu masu (3500000 g/mol) i vrlo usku raspodelu molarnih masa. Polimere sa takvim karakteristikama do sada nije bilo moguće sintetizovati ni u istraživačkim laboratorijama [9].

Zahvaljujući prisustvu po tri slobodne hidroksilne grupe u položajima 2, 3 i 6 u molekulu glukoze i linearnoj strukturi, makromolekuli celuloze su u celuloznim vlaknima povezani vodoničnim vezama i imaju kristalnu strukturu. Ta činjenica uslovljava izuzetna mehanička svojstva i njihovu nerastvorljivost kako u vodi tako i u organskim rastvaračima. Struktura celuloznih vlakana je tako stabilna da sa povišenjem temperature ne dolazi do topljenja vlakana već do njihove razgradnje.

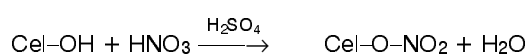
Duga vlakna pamuka, lana i kudelje se, za razliku od kratkih celuloznih vlakana iz drveta, mogu direktno koristiti u tekstilnoj industriji i pri proizvodnji kompozitnih polimernih materijala. Celulozna vlakna u papiru i tekstu i kompozitnim materijalima zadržavaju svojstvo potpune biodegradabilnosti. U tabeli 2 su prikazana osnovna svojstva vlakana jednogodišnjih biljaka i upoređena sa svojstvima standardnih vlakana koja se koriste za proizvodnju kompozitnih polimernih materijala.

Kao što se u tabeli 2 vidi svojstva prirodnih vlakana su uporediva sa svojstvima vrlo skupih staklenih, ugljeničnih i aramidnih vlakana ali imaju manju gustinu. Zbog toga, prirodna vlakna nailaze na sve veću primenu pri proizvodnji kompozitnih materijala, a naročito onih koji se koriste u industriji automobila i drugih transportnih sredstava. U toku 2000. godine je i renomirani proizvođač automobila "Mercedes" koristio kompozit od polipropilena i prirodnih vlakana za izradu unutrašnje strane vrata svojih vozila [10].

Prisustvo tri –OH grupe u molekulu glukoze omogućava izvođenje različitih reakcija modifikacije celuloze od kojih se najčešće koriste reakcije esterifikacije, eterifi-

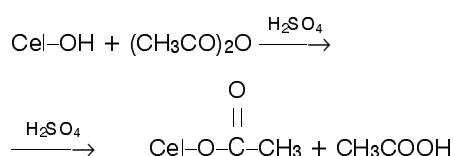
kacije i reakcije kalemljenja [11]. Zbog komplikovane građe makromolekula celuloze u daljem tekstu će pri pisanju formula makromolekul celuloze biti prikazivan sledećom oznakom: Cel–OH. Pri tome treba uvek imati na umu da osnovni strukturni element celuloze – glukoza ima tri –OH grupe i da je prema tome pri reakcijama modifikacije celuloze maksimalna vrednost stepena supstitucije DS=3. U ovome tekstu će biti prikazane najvažnije reakcije modifikovanja celuloze, koje se mogu primeniti i za modifikovanje drugih polisaharida [12].

Reakcije esterifikacije celuloze se mogu izvesti sa neorganskim ili organskim kiselinama. Od estara celuloze dobijenih reakcijama esterifikacije sa neorganskim kiselinama veliki značaj ima nitrat celuloze. On se dobija dejstvom smeše azotne i sumporne kiseline na celulozu:



U zavisnosti od stepena supstitucije nitrati celuloze imaju različitu primenu. Nitrat celuloze sa stepenom supstitucije između 2,5 i 3 se koristi za proizvodnju baruta, sa stepenom supstitucije oko 2,5 za dobijanje vlakana, a sa vrednošću stepena supstitucije oko 2 se koristi kao termoplastični polimer. [Praktično prvi termoplastični polimer u svetu – celuloid, je dobijen mešanjem deset delova nitrata celuloze (DS=2) sa četiri dela kamfora (prirodna smola) rastvorenog u etilalkoholu].

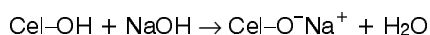
Od estara celuloze dobijenih izvođenjem reakcije esterifikacije sa organskim kiselinama najveći značaj ima acetat celuloze. On se dobija dejstvom anhidrida sirće-tnе kiseline na celulozu u prisustvu sumporne kiseline:



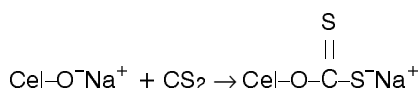
Sinteza acetata celuloze sa stepenom supstitucije od 2,8 je opisana još 1865. godine. Na sličan način se u industrijskim razmerama takođe sintetizuju i estri propionske (propionat celuloze), kao i mešani estri sirćetne i buterne kiseline (acetobutirat celuloze). Sva tri navedena organska estra celuloze sa stepenom supstitucije iznad 2 se ponašaju kao termoplastični polimeri.

Acetat celuloze sa stepenom supstitucije od 2,0 do 3,0, uz dodatak omekšivača, se koristi za proizvodnju vlakana i folija. Vlakna od acetata celuloze se koriste u tekstilnoj industriji (acetatna svila), kao i za izradu filtra na cigaretama. Značajna primena folija od acetata celuloze je za izradu nosača fotoosetljivog sloja foto i kinofilmova, gde je zamenio jako zapaljivi nitrat celuloze. Propionat i acetobutirat celuloze vezuju manje vlage (1,7 do 2,8 mas.%) od acetata celuloze (2,8 do 4,5 mas.%). Koriste se u automobilskoj industriji, pri proizvodnji namštaja i za izradu različitih predmeta kao što su četkice za zube, okviri naočara, naočare za skijaše, igračke, kao i u obliku praha za presvlačenje predmeta od metala u fluidizacionom sloju.

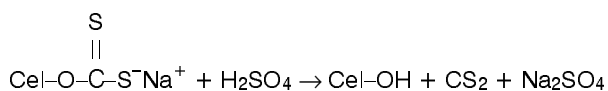
Za modifikovanje svojstava celuloze posebno je značajna reakcija alkaliceleuloze sa ugljendisulfidom, pri kojoj nastaje ksantogenat celuloze. Ova reakcija, kao i najveći broj reakcija eterifikovanja celuloze, se izvodi u dva stupnja. U prvom stupnju se celuloza aktivira za reakciju sa koncentrovanim rastvorom natrijum- ili kalijum-hidroksida, pri čemu nastaje alkaliceleuloza:



U drugom stupnju alkaliceleuloza reaguje sa ugljen disulfidom pri čemu nastaje ksantogenat celuloze:



Nastali ksantogenat celuloze sa stepenom polimerizacije od 250 do 400 i stepenom supstitucije oko 1, je rastvoran u razblaženim rastvorima natrijum-hidroksida. Ovaj rastvor se naziva viskoza i koristi se za proizvodnju celuloznih vlakana. U tu svrhu se rastvor ksantata celuloze –viskoza pod pritiskom istiskuje kroz dizne za izvlačenje vlakana u "kiselo kupatilo", koje sadrži razblažen rastvor sumporne kiseline, cinksulfat i različite pomoćne supstance. Kada viskoza dođe u kontakt sa kiselinom dolazi do razgradnje ksantata celuloze i formiranja vlakana od regenerisane celuloze, koja se obično nazivaju viskoznom vlaknima ili jednostavno viskozom:

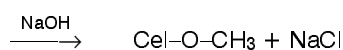
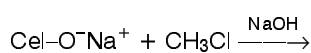


Ovaj postupak omogućava da se od nerastvorne celuloze iz drveta proizvedu fina celulozna vlakna i folije (celofan). Viskozna vlakna imaju veliku primenu u tekstilnoj i gumarskoj industriji, dok se celofan koristi najčešće kao materijal za izradu ambalaže. Pored opisanog, za proizvodnju regenerisane celuloze ranije je korišćen i postupak u kome se celuloza rastvara u kupramonijum-

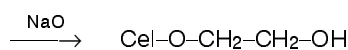
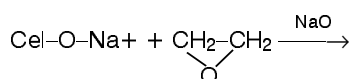
hidroksidu – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{OH})_2$ i takođe regeneriše pomoću kiseline.

Od etara celuloze najveću primenu imaju metilceluloza, hidroksietilceluloza, karboksimetilceluloza i neki mešani etri celuloze. Reakcija eterifikacije se izvodi u dva stupnja. U prvom stupnju, koji je zajednički za sve reakcije eterifikacije, se celuloza aktivira sa natrijum- ili kalijumhidroksidom, pri čemu se dobija alkaliceleuloza. U drugom stupnju reakcije se alkaliceleulozi dodaje željeni reaktant npr. metilhlorid, etilenoksid ili hlorsirćetna kiselina, pri čemu nastaje:

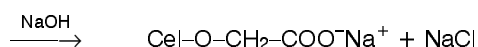
metilceluloza



hidroksietilceluloza



ili karboksimetilceluloza



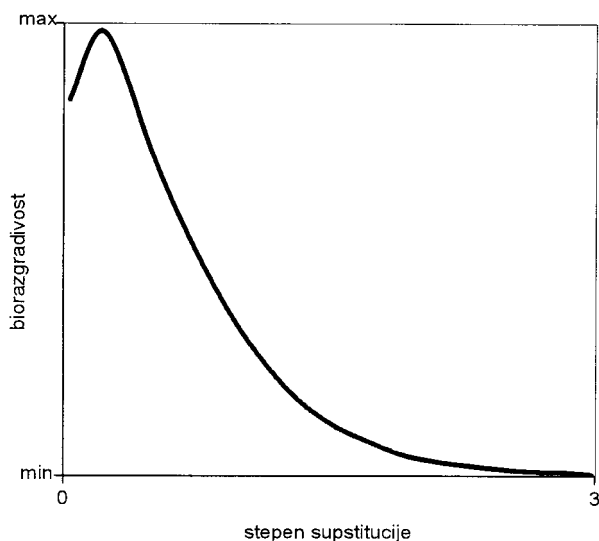
Navedeni etri celuloze su našli primenu u tekstilnoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, proizvodnji deterdženata, boja i sintetskih polimera, kao adhezivi i pri eksploataciji nafte.

U literaturi su opisane sinteze velikog broja etara i estara celuloze, ali značajnu primenu, pored već pomenutih, za sada imaju: sulfat i fosfat celuloze, etilceluloza, benzilceluloza i cianoetil celuloza [13,14].

U svetu se godišnje proizvede 3,9 miliona tona regenerisane celuloze, 1,4 miliona tona estara celuloze (organski estri 1,1, a neorganski 0,3 miliona tona) i 0,5 miliona tona etara celuloze.

Izučavanjem uticaja stepena supstitucije na svojstva etara i estara celuloze konstatovano je da se samo proizvodi sa velikim stepenom supstitucije ponašaju kao termoplastični polimeri. Međutim, sa porastom stepena supstitucije opada njihova biorazgradivost. Na slici 5 je ilustracije radi prikazana zavisnost biorazgradivosti supstituisane celuloze od stepena supstitucije, DS.

Kao što se vidi na slici 5 termoplastičnost i biorazgradivost se potpuno različito menjaju sa stepenom supstitucije. To praktično znači da se za svaku namenu mora odrediti vrlo uska oblast vrednosti stepena supstitucije estra ili etra eluloze za koji će se dobijeni materijal ponašati kao termoplastični polimer i zadržati dovoljnu biorazgradivost. Međutim, kada je vrednost stepena supstitucije vrlo uska tada nije moguće izmenom stepena supstitucije menjati svojstva sintetizovanog proizvo-



Slika 5. Zavisnost biorazgradivosti supstituisane celuloze od stepena supstitucije, DS

Figure 5. Dependence of the biodegradability of substituted cellulose on the degree of substitution, DS

da. Pokušaji da se ovaj problem reši primenom reakcija kalemljenja, kojima se u makromolekule celuloze uvode supstituenti u obliku dugih bočnih lanaca (poli-ε-kaprolakton), koji su takođe biorazgradivi nije dao očekivane rezultate. Meutim, kada se kao polazna supstanca ne koristi celuloza već se reakcija kalemljenja ε-kaprolaktona izvodi na derivatima celuloze kao što su metilceluloza, hidroksietil- ili hidroksipropilceluloza dobijeni su zadovoljavajući rezultati. Interesantno je da u slučaju kada se kao monomeri za izvođenje reakcije kalemljenja na navedene niskomolekulske derivate celuloze kao monomeri koriste anhidrid maleinske kiseline, cikloheksadikarbonske kiseline, tetrahidroftalne kiseline i ftalne kiseline dobijaju se produkti kod kojih se istim redosledom značajno poboljšava i termoplastičnost i biorazgradivost [15].

Kada biorazgradivost nije neophodna, celuloza se u principu može uspešno modifikovati već pomenutim reakcijama kalemljenja sa čitavim nizom sintetskih monomera, kao i sintezom blok kopolimera sa sintetskim monomerima [16].

Kalemljeni kopolimeri celuloze mogu se sintetizovati reakcijama:

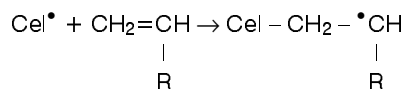
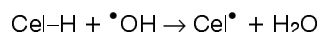
- kondenzacije hidroksilnih grupa u makromolekulu celuloze sa odgovarajućim funkcionalnim grupama oligomera ili polimera, koje se nalaze na krajevima makromolekulskog lanca,

- polikondenzacije hidroksilnih grupa u makromolekulu celuloze sa monomerima koji imaju odgovarajuće bifunkcionalne grupe i

- reakcijama lančane polimerizacije koja se najčešće inicira slobodnim radikalima.

- U svojstvu inicijatora radikalne kopolimerizacije kalemljenja sintetskih monomera na celulozu najčešće se koristi redoks sistemi Fe^{2+}/H_2O_2 . Aktiviranje celuloze

za reakciju kalemljenja sintetskih polimera se odigrava sledećim reakcijama:



Rast i prekid rasta reakcije kalemljenja se dalje odigrava na uobičajeni način za radikalnu polimerizaciju. Opisanim reakcijama je sintetizovan čitav niz kalemljenih kopolimera celuloze od kojih su samo neki navedeni u tabeli 3.

Tabela 3. Nekoliko kalemljenih kopolimera celuloze sa sintetskim monomerima [17]

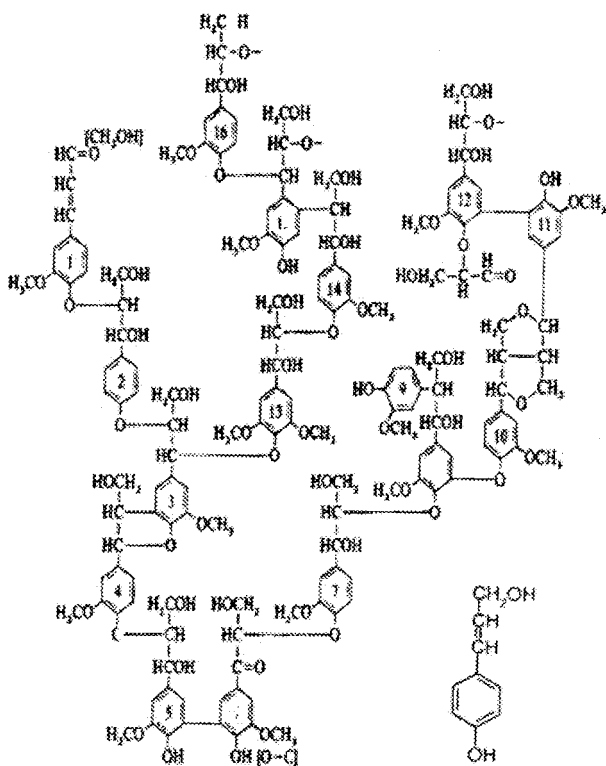
Table 3. Some grafted copolymers of cellulose with synthetic monomers [17].

Kalemljeni monomer	Svojstva i primena nastalog kopolimera
Akronitril	Materijal otporan na dejstvo svetlosti, poboljšava svojstva sintetskih vlakana
Akrilna i metakrilna kiselina	Katjonski jonoizmenjivači sa dobrom postojanošću
Metilvinilpiridin	Anjonski jonoizmenjivači
Stiren	Hidrofobni materijali sa povećanom otpornošću na dejstvo kiselina
Butilakrilat	Termoplastični materijal sa povećanom hidrofobnošću
Vinilidenhlorid, vinilfosforna kiselina	Materijali sa smanjenom gorivošću
Hloropren, izopren	Hidrofobni materijali sa povećanom adhezijom prema kaučuku, postojan u vodi i kiselinama

Treba napomenuti da reakcije kalemljenja, bez obzira da li se radi o lančanoj polimerizaciji ili polikondenzaciji, ne omogućava da se precizno diriguje stepen polimerizacije i raspodela stepena polimerizacije bočnih lanaca, a samim tim i svojstva sintetizovanih kalemljenih kopolimera celuloze. Pored toga pri izvođenju reakcije kalemljenja se uvek odigrava i reakcija homopolimerizacije korišćenog monomera, pa je u nekim slučajevima neophodno homopolimer na kraju reakcije ukloniti iz reakcione smeše.

Lignin predstavlja trodimenzionalni umreženi kopolimer različitih fenol-propan derivata kao što su kumarilni, koniferilni i sinapilni alkohol. Jedan od modela molekulske strukture lignina je prikazan na slici 6.

Lignin je proizvod biosinteze i nastaje u svim višim biljkama i pri nastajanju se lageruje među vlaknima celuloze. On predstavlja matricu u kojoj su raspoređena vlaknca celuloze. Takva struktura je slična strukturi polimera ojačanih staklenim ili ugljeničnim vlaknima i



Slika 6. Model molekulske strukture lignina
Figure 6. Model of the molecular structure of lignin

obezbeđuje izuzetna mehanička svojstva drveta. Saržaj lignina u drvetu zavisi od biološkog porekla i kreće se od 18 do 30 mas. %. Procenjuje se da biljke godišnje sintetizuju oko 20×10^9 tona lignina. Brojne vrednosti za molarnu masu lignina koje se mogu naći u stručnoj literaturi se kreću od 10000 do ekstremnih 50000000 g/mol. Ovakve razlike u molarnim masama lignina su se mogle i očekivati imajući u vidu njegovu vrlo složenu molekulsku strukturu, zavisnost molekulske strukture od porekla i različite uslove njegovog izdvajanja iz drveta. Prečišćen lignin se nalazi u obliku praha i predstavlja amorfan jako razgranat a delimično i umrežen polimerni materijal sa temperaturom ostakljivanja od 160°C . Vrednost T_g lignina bitno zavisi od sadržaja vlage.

U svetu se godišnje dobija oko 55 miliona tona lignina i to samo kao sporednog produkta pri proizvodnji celuloznih vlakana iz drveta hemijskim postupcima. Svojstva lignina zavise od porekla kao i od korišćenog hemijskog postupka izdvajanja iz drveta. Najveće količine lignina se spaljuju u samim fabrikama u cilju poboljšanja energetskog bilansa, a jedan deo se jednostavno ispušta u vodotokove. Razlog za ovakvo korišćenje lignina leži i u tome što do danas nisu razvijene odgovarajuće tehnologije za njegovo rentabilnije masovno korišćenje. U poslednjih petnaestak godina su intenzivirana istraživanja u cilju pronalazjenja novih postupaka modifikovanja svojstava lignina i oblasti njegove primene [18,19]. Za sada se samo male količine lignina koriste u industriji. Tako se npr. rastvori lignin sulfonske

kiseline, koji se direktno dobijaju pri izdvajanju celuloze iz drveta sulfitnim postupkom, mogu posle ugušćivanja direktno primenjivati pri eksploataciji nafte. Pored toga male količine lignina se koriste i kao disperzanti, sredstva za kvašenje, specijalna lepila, pri proizvodnji gipsa i maltera i pri proizvodnji kalupa u livnicama.

U poslednjih desetak godina razvijene su nove oblasti primene lignina. Lignin sadrži čitav niz aromatskih jedinjenja koja su poznata kao inhibitori gorenja. Naime, aromatska jedinjenja reaguju pri povišenoj temperaturi i daju makromolekulske poliaromatske kondenzate, koji su termički postojani i sprečavaju nastajanje otparljivih supstanci koje gore. Poboljšanje inhibitorskih svojstava lignina se ostvaruje uvođenjem u lignin jedinjenja fosfora i bora. Na opisani način modifikovani lignin se koristi kao aditiv nekim polimerima za smanjenje gorivosti.

Delimično modifikovani lignin se može koristiti za zamenu 15 mas.% sintetskih poliola pri proizvodnji poliuretana. Korišćenjem alkoksidima modifikovanog lignina pri proizvodnji poliuretana dobijaju se proizvodi sa boljim termičkim i mehaničkim svojstvima kao što su tvrdoća i zatezna čvrstoća [20].

Očekuje se takođe primena lignina kao jedne komponente pri proizvodnji termoočvršćavajućih smola.

Pored celuloze i lignina pojedine biljke sintetizuju i značajne količine skroba. **Skrob** je polisaharid koji se sastoji od amiloze i amilopektina. Na slici 7 je prikazana hemijska formula i molekulaska struktura amiloze i amilopektina.

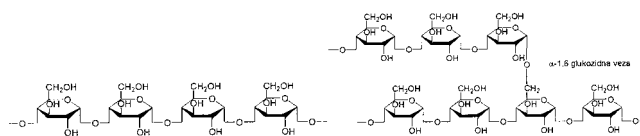
Obe komponente skroba kao osnovni strukturni element imaju glukozu. Međutim, amiloza je linearni polimer u kome su molekuli glukoze povezani α -1,4-glukozidnim vezama, dok je amilopektin superrazgranat i kod njega su glukozidne jedinice povezane kako u glavnom tako i u bočnim molekulskim lancima α -1,4-glukozidnim vezama, dok su bočne grane vezane za glavni makromolekulski lanac α -1,6-glukozidnim vezama. Skrob se dobija uglavnom iz kukuruza, krompira, tapioke, pšenice i pirinča. Skrob se nalazi u obliku granula u kojima su molekuli amiloze i amilopektina povezani se-



Amiloza



Amilopektin



Slika 7. Hemijska formula i molekulaska struktura amiloze i amilopektina

Figure 7. Chemical formula and molecular structure of amylose and amylopectin

kundarnim vezama. Srednja veličina granula skroba zavisi od porekla i najčešće se kreće u granicama od 5 do 40 mm. Molarna masa amiloze se kreće od 230000 do 1200000 g/mol i zavisi od porekla i načina izdvajanja. Molarna masa amilopektina je veća i može da iznosi i nekoliko miliona. Skrob se ne rastvara u hladnoj vodi.

U zemljama Evropske zajednice se godišnje proizvede oko 7,5 miliona tona skroba. Veći deo proizvedenog nativnog skroba se koristi u prehrambenim proizvodima (53 mas.%), dok se ostatak koristi u industriji papira, kartona i lepenke (27 mas.%) i ostalim sektorima hemijske industrije, kao i pri eksploataciji nafte (20 mas.%). Na osnovu ovih podataka može se konstatovati da je posle prehrambene industrije najveća potrošnja skroba u industriji papira, kartona i lepenke [21]. U cilju poboljšanja svojstava skrob se dodaje u masu papira pre izlivanja na sito, zatim za površinsko lepljenje, lepljenje slojeva kartona, kao i u premaznim sredstvima za papir. Primena nativnog skroba, kao i nekih derivata skroba u ovoj oblasti se permanentno povećava. Razlog za to treba tražiti u:

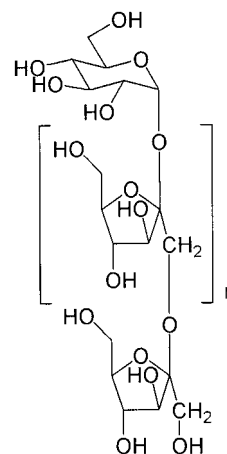
- potrebi za poboljšanjem kvaliteta papira i proizvoda od papira što se delimično ostvaruje povećanom primenom skroba,
- daljem razvoju tehnologije proizvodnje papira i razvoju novih vrsta papira,
- uvođenju poboljšanih tehnologija proizvodnje skroba, kao i derivata skroba,
- povećanoj svesti da se primenom skroba kao obnovljive sirovine doprinosi očuvanju životne sredine.

Opisane reakcije modifikacije celuloze mogu se uspešno koristiti i za modifikaciju skroba, kao i drugih polisaharida [22]. Uvođenjem karboksilnih grupa ili kvaternernog amonijaka u makromolekule skroba dobijaju se anjonski i katjonski skrobovi koji se sve više koriste u nekim oblastima hemijske industrije i kao flokulaciona sredstva pri prečišćavanju voda i otpadnih voda. Posebno je interesantna primena delimično umreženog karboksimetil skroba kao prvog biorazgradivog super-apsorbera [23,24].

Delimičnom razgradnjom skroba u kiseloj sredini pri povišenoj temperaturi dobijaju se dekstrini, koji se koriste u tekstilnoj industriji i kao lepila.

Potpunom depolimerizacijom nativnog skroba u kiseloj sredini ili pomoću odgovarajućih enzima dobija se glukoza, koja se u cilju dobijanja osnovnih organskih supstanci (alkoholi, kiseline itd.) dalje razgrađuje ili se koristi kao osnovna komponenta hranjive podloge pri biosintezi čitavog niza biopolimera.

Za razliku od celuloze nativni skrob se može modifikovati termomehanički uz dodatak omekšivača i tako prevesti u termoplastični skrob, koji se ponaša slično kao i neki sintetski termoplastični polimeri [25,26]. Nažalost, termoplastični skrob je neotporan na dejstvo vode, pa se u cilju poboljšanja ovoga, kao i nekih drugih svojstava skrob meša sa nekim drugim kako sintetskim nerazgradivim tako i biorazgradivim polimerima [27,28].



Slika 8. Strukturna formula inulina

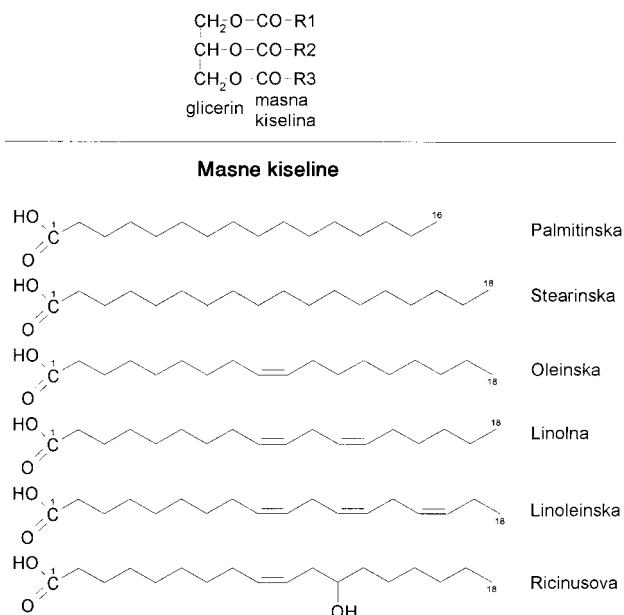
Figure 8. Structural formula of inulin

Od polisaharida biljnog porekla pored celuloze i skroba se sve više koristi i **inulin** [29]. Inulin pripada porodici fruktozana jer mu se osnovni molekulski lanac sastoji od molekula fruktoze povezanih β-1,2-vezama. Na kraju svakog molekulskog lanca inulina nalazi se molekul glukoze kao završna grupa. Formula inulina je prikazana na slici 8.

Stepen polimerizacije inulina, n , se kreće u granicama od 10 do 50. Inulin nastaje biosintezom u velikom broju biljaka (cikorija, asparagus, topinambur, čičoka itd.) koje ga deponuju u koren i koriste kao rezervni i zaštitni polisaharid. Ekstrakcijom iz korena navedenih biljaka, u kojima može da se nađe i do 40 mas.% inulina, u svetu se proizvodi više od sto hiljada tona ovoga polisaharida.

Inulin je beo prah bez mirisa i ukusa. Rastvara se u toploj vodi pri temperaturi od 60 do 70°C. Energetski sadržaj inulina je vrlo mali (4,18 kJ/g) pa se zbog toga čist inulin dosta koristi u prehrambenoj industriji u cilju redukovanja energetske vrednosti hrane. Međutim, inulin se sve više koristi i u hemijskoj industriji. Čist ili delimično hidrolizovan inulin može da se koristi kao nosač lekova [30]. Kao i veliki broj polisaharida i inulin ima u osnovnom strukturnom elementu – fruktozi tri slobodne hidroksilne grupe, pa se za njegovu modifikaciju mogu koristiti sve reakcije opisane za modifikaciju celuloze. Karboksimetil inulin se koristi kao inhibitor rasta kristala kalcijum-karbonata [31]. Alifatski estri inulina se mogu koristiti kao omekšivači za polivinilhidrolid i acetat celuloze. Isti stepen omekšavanja PVC-a se ostvaruje sa manjom količinom estara inulina nego pri primeni nekog klasičnog omekšivača npr. tributilftalata. Derivati inulina sa anjonskim i katjonskim grupama se uspešno koriste kao tenzidi. Primena inulina u ovoj oblasti je uslovljena i boljom rastvorljivošću u vodi u odnosu na druge polisaharide. Derivati inulina se uspešno koriste i kao emulgatori pri emulzionoj polimerizaciji stirena i nekih drugih vinilnih monomera.

Poliuretani se sintetizuju reakcijama poliadiacije polazeći od di- ili triizocijanata i poliola. Izocijanati se ne



Slika 9. Opšta formule triglicerida ulja i masti i nekih masnih kiselina

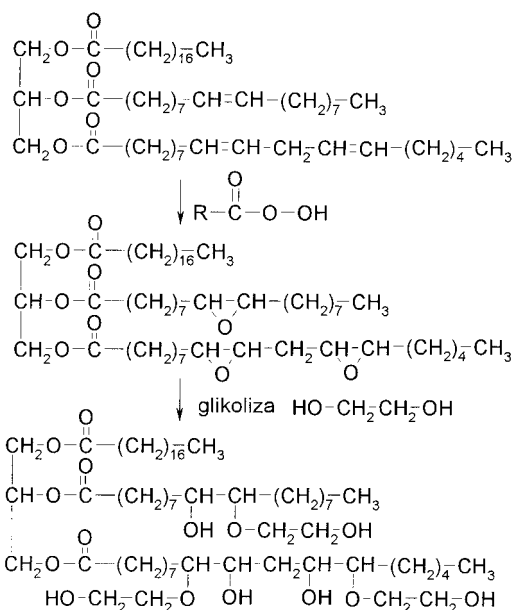
Figure 9. General formulas of the triglycerides of oil and lipids and some fatty acids

moгу naći u prirodi. Do sada nije razvijen konkurentan postupak sinteze izocijanata na bazi obnovljivih sirovina. Međutim, jedinjenja sa slobodnim hidroksilnim grupama kao što su šećeri, skrob i celuloza su vrlo prisutni u prirodi i mogu se relativno jednostavno prevesti u polirole koji se mogu koristiti pri proizvodnji poliuretana. Pored navedenih saharida i polisaharida za proizvodnju poliuretana se već koriste polioli dobijeni iz biljnih ulja.

Na slici 9 je prikazana opšta formula triglicerida biljnih **ulja i masti**, kao i masnih kiselina koje su najčešće zastupljene u molekulima triglicerida.

Uobičajeni postupak koji se pri tome koristi podrazumeva da se razgradnjom triglicerida masnih kiselina dobije glicerin i masne kiseline, koje se posle prečišćavanja mogu epoksidovati i hidrolizom prevesti u hidrosilovane masne kiseline [32]. Ovaj postupak je zametan i teško može konkurisati odgovarajućim petrohemijskim proizvodima. Pre kratkog vremena je razvijen postupak direktnog hidrosietilovanja biljnih ulja sa nezasićenim masnim kiselinama i njihovog prevođenja u dugolančane polirole pogodne za proizvodnju kvalitetnih poliuretana. Na slici 10 je prikazana direktna sinteza poliola biljnih ulja [32].

Zasićena ulja sadrže prevashodno palmitinsku i stearinsku kiselinu. Nezasićena biljna ulja kao što su npr. ricinusovo, sojino, suncokretovo ili ulje uljne repice, sadrže različite nezasićene kiseline. Izborom biljnog ulja ili njihovom kombinacijom, kao i izborom uslova izvođenja reakcija prikazanih na slici 10, mogu se u širokim granicama dirigovati svojstva sintetizovanih poliola, kao što su broj hidroksilnih grupa, viskoznost i funkcionalnost. Poliuretani sintetizovani primenom poliola na bazi biljnih



Slika 10. Direktna sinteza poliola polazeći od biljnih ulja
Figure 10. Direct synthesis of plant oil polyols

ulja pokazuju dosta bolja svojstva od onih sintetizovanih primenom poliola na bazi šećera ili čistog glicerina.

Koliko su mogućnosti primene obnovljivih sirovina pri proizvodnji poliuretana biće ilustrovano na primeru poliuretana ojačanog staklenim vlaknima za primenu u automobilske industriji, koji sadrži 44% izocijanata, 36% poliola i 20 procenata staklenih vlakana. Sada se već koriste proizvodi u kojima je od 36% petrohemijskih poliola 10% zamenjeno sa poliolima na bazi biljnih ulja. U fazi razvoja su materijali za čiju proizvodnju će biti korišćeni samo polioli na bazi biljnih ulja (36%), kao i materijali u kojima bi i staklena vlakna bila zamenjena prirodnim – biljnim vlaknima. U takvim poliuretanima bi udeo obnovljivih sirovina mogao da poraste i do 75%. Pored navedenih, razvijene su takođe i poliuretanske pene sa poliolima na bazi biljnih ulja. U svetu je u toku 1998. godine proizvedeno preko 7,5 miliona tona poliuretana. Prema navedenim podacima proizlazi da će poliuretani biti jedna od prvih grupa polimernih materijala u kojima će značajan udeo sirovina na bazi nafte biti zamenjen obnovljivim sirovinama.

Pored primene za proizvodnju poliola biljna ulja se sve više koriste i za proizvodnju lepila sa specifičnim svojstvima.

Glicerin, glukoza, šećeri kao i produkti hidrolize skroba, celuloze i nekih drugih polisaharida mogu se koristiti kao polazne sirovine za mikrobiološku sintezu čitavog niza monomera i polimera.

1,3-propandiol je moguće sintetizovati polazeći od glicerina ili glukoze pomoću odgovarajućih bakterija. Osnovni nedostatak mikrobioloških procesa – malo iskorišćenje reaktora i dugo trajanje je u ovome slučaju prevaziđeno imobilizovanjem bakterija na čestice gela slabo umreženog polivinilalkohola. Na taj način je produktiv-

nost povećana za pet puta i došlo se do proizvodnje od 30 g proizvoda/dm³čas. Imobilizacijom bakterija povećana je njihova stabilnost i smanjen sadržaj biomase u reaktoru. 1,3-Propandiol se koristi za proizvodnju poliestara, koji imaju primenu u proizvodnji standardnih lakova, kao i u proizvodnji praškastih lakova koji se sve više koriste u automobilske industriji.

Itakonska kiselina se takođe uspešno proizvodi biotehnoškim postupkom sa imobiliziranim odgovarajućim bakterijama [33]. Itakonska kiselina kao i neki estri itakonske kiseline već imaju primenu u industriji. Zbog prisustva dvostruke veze u molekulu itakonska kiselina i njeni estri se mogu i radikalnom polimerizacijom prevesti u polimere. Mala količina itakonske kiseline doprinosi poboljšanju svojstava stiroil-butadienskih kaučuka, koji se koristi pri proizvodnji tepiha i oslojavanju papira, kao i kopolimera akrilonitrila i stirena, koji se koriste za proizvodnju tekstilnih vlakana. Kopolimeri itakonske i akrilne kiseline se koriste pri dobijanju cementa za ispune i repariranje zuba. Natrijumove soli itakonske kiseline se koriste za omekšavanje vode i kao flotaciona sredstva. Pored itakonske kiseline, mikrobiološkom sintezom polazeći od obnovljivih sirovina mogu se sintetizovati i mlečna, buterna, ćilibarna, fumarna i neke druge kiseline kao što je npr. glukonska kiselina.

Poli(3-hidroksibuterna kiselina) (PHB), se može sintetizovati pomoću velikog broja bakterija na hranljivoj podlozi sa viškom šećera ili nekih drugih ugljenih hidrata. Na toj osnovi su razvijeni industrijski postupci za sintezu i prečišćavanje PHB. PHB je biokompatibilan i potpuno biološki razgradiv polimer, a produkti razgradnje nisu škodljivi za ljude. Zbog toga PHB ima veliku primenu u medicini (implantati) [34], farmaciji (nosači lekova), poljoprivredi i proizvodnji papira. PHB se ponaša kao termoplastični poliestar i po mnogim svojstvima je uporediv sa polipropilenom i polilaktidima. Jedan od nedostataka PHB je velika krtoš i relativno spora biorazgradnja. Ovi nedostaci se mogu otkloniti korišćenjem odgovarajućih aditiva, kopolimerizacijom sa odgovarajućim monomerima ili mešanjem sa drugim biorazgradivim polimerima. Značajno povećanje E-modula se ostvaruje dodavanjem hidroksiapatita.

Polimlečna kiselina – polilaktid (PLA) u poslednje vreme sve više dobija na značaju. Razlog tome leži u njenim dobrim svojstvima, koja su uporediva sa nekim sintetskim polimerima, kao i potpunoj biodegradabilnosti i biokompatibilnosti. Do sada su prijavljena 173 patenta za proizvodnju PLA od kojih je 10 već slobodno za korišćenje. Deset firmi u svetu iz pet razvijenih zemalja (USA, Japan, Nemačka, Holandija i Finska) se bavi proizvodnjom PLA. Nažalost cena PLA je još uvek dosta visoka i onemogućava široku primenu ovoga proizvoda. PLA se najviše koristi u medicini i farmaciji, kao i za izradu biorazgradivih folija, različitih posuda za jednokratnu primenu i specijalnih lepila.

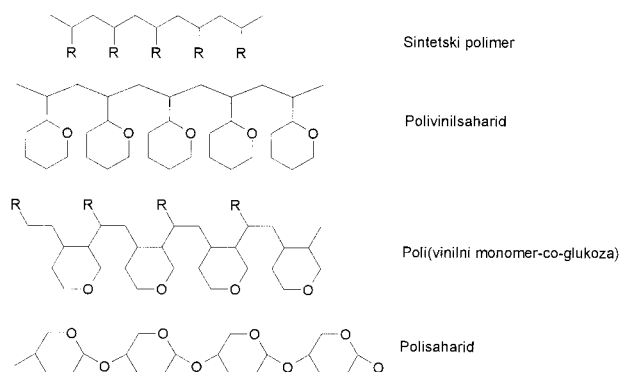
Polimlečna kiselina se sintetizuje polikondenzacijom mlečne kiseline, koja se dobija mikrobiološkim pos-

tupkom iz obnovljivih sirovina kao što su žitarice, krompir, šećeri ili melasa. Pre kratkog vremena firma INVENTA-FISCHER je razvila rentabilan kontinualni postupak mikrobiološke sinteze mlečne kiseline. Polazna sirovina može da bude svaka materija koja sadrži škrob, koji se na početku hidrolizuje do glukoze koja se mikrobiološkim procesom prevodi u natrijum-laktat. Prečišćavanjem natrijum-laktata dobija se mlečna kiselina koja se zatim dimerizuje u L-laktid, koji može da polimerizuje uz otvaranje prstena i daje polilaktid. Za razliku od polikondenzacije mlečne kiseline L-laktid polimerizuje vrlo brzo tako da se polimerizacija može izvoditi i u ekstruderu kod koga je vreme zadržavanja L-laktida u ekstruderu samo 7 minuta. Cena polilaktida dobijenog ovim postupkom u pogonu kapaciteta samo 3000 t/godina iznosi 2,15 dolara/kg. U pogonu sa kapacitetom od 10000 t/godina cena bi pala na 1,20 dolara/kg polilaktida. Ova cena je konkurentna ceni sličnih polimera na bazi nafte. To će sigurno doprineti da u bliskoj budućnosti značajno poraste potrošnja PLA [35].

Čitav niz polisaharida kao što su npr. **dekstran, pululan, ksantan i alginat** se mogu pomoću različitih mikroorganizama sintetizovati na odgovarajućoj hranljivoj podlozi koja sadrži izvor ugljenika. Sinteza navedenih polisaharida je detaljno opisana u knjizi na srpskom jeziku "Mikrobiološke sinteze polisaharida", koju je napisao J.Vučetić sa saradnicima, pa u ovome tekstu o tome neće više biti reči [36].

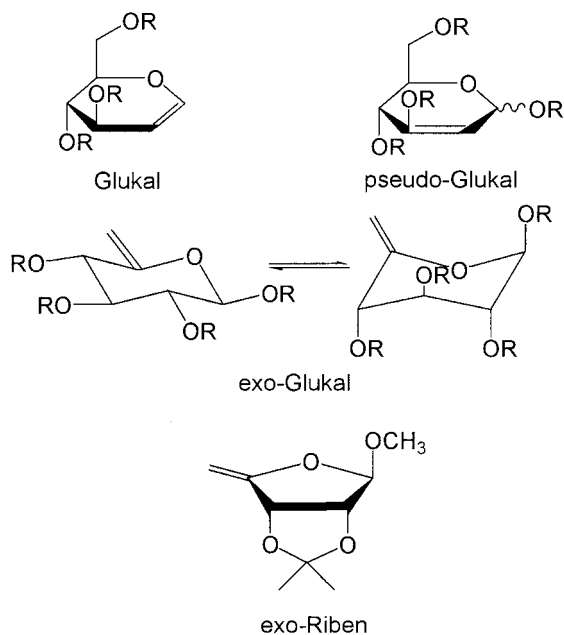
U poslednjih nekoliko godina razvijen je novi tip polimera pod opštim nazivom **polivinilsaharidi** [37]. Ova grupa polimera se može svrstati između potpuno sintetskih polimera kakav je npr. poliakrilamid sa ugljenikovim atomima u glavnom makromolekulsom lancu i polisaharida sa etarskom vezom između npr. molekula glukoze u glavnom makromolekulsom lancu. Modifikovanjem bočnih grupa u sintetskim polimerima sa npr. glukozom dobija se jedna hibridna struktura. Na slici 11 je šematski prikazana molekulska struktura polivinilsaharida, kao i sintetskih polimera polisaharida.

Polazeći od na tržištu dostupnih šećera, glukoze, fruktoze, riboze i glukonolaktona sintetizovan je čitav niz



Slika 11. Šematski prikaz molekulske strukture jednog sintetskog polimera, polivinilsaharida i polisaharida

Figure 11. Schematic presentation of the molecular structure of a synthetic polymer, poly(vinyl saccharide), and polysaccharide

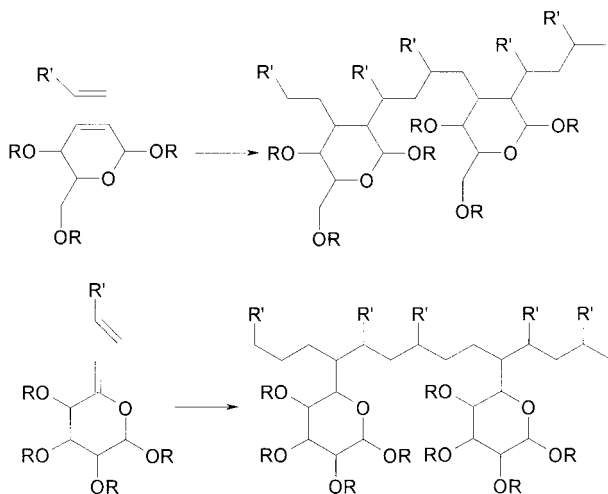


Slika 12. Molekulska struktura nekoliko monomera sa šestočlanim (piranoza) i petočlanim prstenom (furanosa) i dvostrukom vezom u prstenu (endo) i van prstena (egzo)

Figure 12. Molecular structure of a number of monomers with six member (pyranose) and five member rings (furanose) and a double bond in the ring (endo) and out of the ring (exo)

monomera sa dvostrukom vezom. Molekulska struktura nekih od sintetizovanih monomera prikazana je na slici 12.

Položaj duple veze, broj atoma u prstenu i vrsta supstituenata značajno utiču na reaktivnost ovih monomera kako pri homopolimerizaciji tako i pri reakcijama kopolimerizacije sa vinilnim monomerima [38]. Na slici 13 je šematski prikazan uticaj položaja dvostruke veze u



Slika 13. Šematski prikaz uticaja položaja dvostruke veze u saharidnom monomeru na strukturu makromolekula nastalog kopolimerizacijom saharidnog i nekog vinilnog monomera

Figure 13. Schematic presentation of the influence of the double bond position in a saccharide monomer on the structure of the macromolecule obtained by copolymerisation of the saccharide and some vinyl monomer

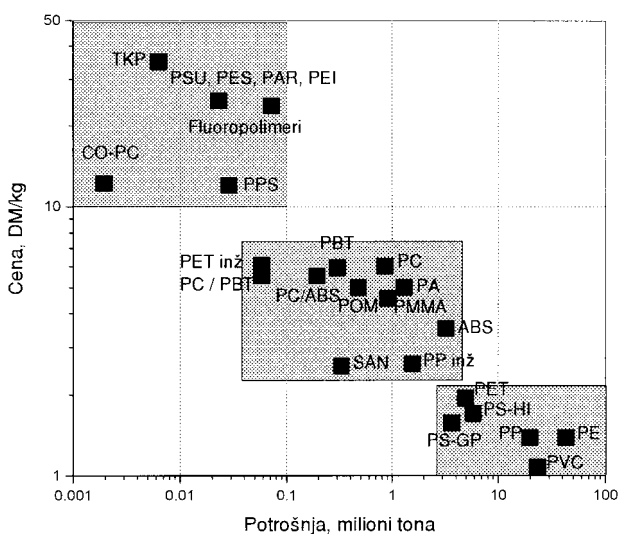
saharidnom monomeru na molekulsku strukturu makromolekula nastalih u reakciji kopolimerizacije saharidnog monomera sa nekim vinilnim monomerom.

U literaturi su prikazani rezultati dobijeni izučavanjem reakcija kopolimerizacije saharidnih monomera prikazanih na slici 12 sa čitavim nizom vinilnih monomera kao što su akrilna kiselina, različiti estri metakrilne kiseline, vinilacetat, anhidrid maleinske kiseline, N-vinilpirolidon, akrilonitril i stiren [39]. Neke od reakcija kopolimerizacije saharidnih monomera sa vinilnim monomerima se mogu izvesti i u masi, što znači da se mogu dobiti vrlo čisti proizvodi. Sadržaj saharidnog monomera u kopolimeru se može varirati od 5 do 50 mol.% koji je ostvaren u alternirajućem kopolimeru sa anhidridom maleinske kiseline. Hidrofobno hidrofilni balans sintetizovanih kopolimera se može menjati u dosta širokoj oblasti. Temperatura ostakljivanja ovih kopolimera zavisi od vrste komonomera i njihovog udela u kopolimeru i za sintetizovane kopolimere se kreće u granicama od 60 do 180°C. Svi sintetizovani kopolimeri su vodorastvorni i biorazgradivi.

Primena polivinilsaharida je moguća u svim oblastima u kojima se od materijala zahteva rastvorljivost u vodi i biorazgradivost. Za sada se očekuje njihova primena u farmaceutskoj industriji i medicini, pri proizvodnji kozmetičkih preparata i boja i lakova.

Na kraju ovoga pregleda mogućih primena obnovljivih sirovina za proizvodnju i modifikovanje polimera u tabeli 4 su navedeni polimeri na bazi obnovljivih sirovina, kao i dva sintetska biorazgradiva polimera, koji se već nalaze na tržištu. Materijali su razvrstani po klasama. Za svaki materijal je naveden proizvođač i trgovački naziv proizvoda.

Na žalost, cene opisanih polimernih materijala na bazi obnovljivih sirovina, izuzev polimlečne kiseline su još uvek visoke i kreću se od 3 do 10 dolara po kilogramu, što odgovara ceni inženjerskih polimera (slika 14).



Slika 14. Cena i potrošnja standardnih (a), inženjerskih (b) i polimera specijalnih svojstava (c)

Figure 14. The price and consumption of standard (a), engineering (b) and polymers with special properties (c)

Tabela 4. Klasifikacija biodegradabilnih polimera prema klasi materijala

Table 4. Classification of biodegradable polymers according to the type of material

Klasa materijala	Proizvođač	Naziv proizvoda
Acetat celuloze	Mazzucchelli Planet Polymer	BIOCETA® EnviroPlastic®-Z
Kopoliester	BASF Eastman	Ecoflex Easter Bio™
Polikaprolakton (PCL)	Birmingham Polymers Planet Polymer Solvay Union Carbide	Poly(ϵ -caprolactone) Enviroplastic®-C CAPA® TONE®
Poli(ester amid)	Bayer	BAK 1095 BAK 2195
Poli(etilen tereftalat) (PET)-modifikovan	DuPont	Biomax®
Poliglikoli (PGA)	Alkermes Birmingham Polymers Boehringer Ingelheim PURAC	Medisorb® Poly(glycolide) Resomer® PURASORB® PG
Poli(hidroksi-alkanoati) (PHA)	Metabolix Biomer Monsanto	PHA Biomer™ Biopol®
Poli(mlečna kiselina) (PLA)	Alkermes Birmingham Polymers Boehringer Ingelheim Cargill Dow Polymers Chronopol Hygail Neste PURAC	Medisorb® Poly(L-lactide) & poly(DL-lactide) Resomer® EcoPLA® Heplon™ PLA Poly(l-lactide) PURASORB® PL/PD/PDL
Poli(vinil alkohol) (PVOH)	Idroplast Novon Planet Polymer Texas Polymer	Hydrolene® Aqua-NOVON® Aquadro™ Vinex™
Mešavine skrob & skrob	AVEBE BioPlastic (Michigan) BIOTEC Buna Sow Leuna Earth Shell Midwest Grain Novamont Novon Starch Tech	Paragon™ Envar™ Bioplast®, Bioflex®, Biopur® Sconacell® Starch-based composite Polytriticum™ 2000 Mater-Bi™ Poly-NOVON® ST1, ST2, ST3
Druge mešavine	Bio Plastic (Colorado) Birmingham Polymers Planet Polymer PURAC	Biocomposite material Poly(DL-lactide-co-caprolactone) & Poly (DL-lactide-co-glycolide) EnviroPlastic®-U PURASORB®PLG PURASORB®PDL G

Mala proizvodnja i relativno visoka cena koja još uvek nije pokrivena svojstvima polimernih materijala na bazi obnovljivih sirovina uslovljava da se ovi polimeri za sada koriste samo u slučajevima kada je biorazgradivost

ili biokompatibilnost jedno od neophodnih svojstava materijala.

Brži porast primene obnavljajućih sirovina u hemijskoj industriji će biti moguć tek kada budu razvijeni novi postupci sinteze međuprodukata i monomera iz obnovljivih sirovina, koji će po ceni i kvalitetu biti uporedivi sa petrohemijskim proizvodima.

LITERATURA

- [1] H. Eierdanz (Hrsg), Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie, VCH, Weinheim, New York, Basel, Tokyo - 1996.
- [2] J. Falbe, Surfactants in Consumer Products - Theory, Technology and Application, Springer - Verlag, Berlin, 1987.
- [3] D. Ulbrich, M. Vollmer, Nachrichten aus der Chemie, **50** (2002) 347.
- [4] J. Klein, Neue Synthese-Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe in Moderne polymere - Gulzower Fachgesprache, Band 16, s. 5. Kassel, 27/28 November 2000
- [5] F. Schmidt-Bleek, Das MIPS - Konzept: weniger Naturverbrauch - mehr Lebensqualität durch Faktor 10, Droemer Knauer, München 1998
- [6] W. Pratorius, Kunststoffe, **90** (2000) 22.
- [7] S. Jovanović, Hemijska industrija, **53** (1999) 319.
- [8] Lj. Milosavljević, S. Jeftić, Hemijska industrija, **50** (1996) 20.
- [9] S. Jovanović, A. Palma, G.V. Schulz, Makromolekulare Chemie, **172** (1974) 336.
- [10] A.K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, Macromol. Mater. Eng., **276/277** (2000) 1.
- [11] R. Gilbert, Cellulosic Polymers, Blends and Composites, Carl Hanser Verlag, Munich, Viena, New York, 1994
- [12] G. Ebert, Biopolymere, B.G. Taubner, Stuttgart, 1993
- [13] Li-Ming Zhang, Makromol. Mater. Eng., **286** (2001) 267
- [14] V. Bojanić, S. Jovanović, R. Tabaković, I. Tabaković, J. Appl. Polym. Sci., **60** (1996) 1719.
- [15] J. Engelhardt in Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie, s. 161, VCH, Weinheim, New York, Basel, Tokyo - 1996.
- [16] B. Ranby, New Methods for Graft Copolymerization auto Cellulose and Starch. In Modified Celulosics (R.M. Rowell, Eds), Academic Press, New York, London - 1978
- [17] Th. Heinze, Macromol. Chem. Phys., **199** (1998) 2341.
- [18] G. Agafitei, M. Pascu, G. Cayacu, N. Popa, Angew. Makromol. Chem., **267** (1999) 44.
- [19] V. Bojanić, I. Tabaković, S. Jovanović, Hemijska industrija, **52** (1998) 290.
- [20] K. Jeremić, Ž. Stojanović, S. Jovanović, Hemijska industrija, **54** (2000) 436.
- [21] Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, Starch/Starke, **52** (2000) 413.
- [22] E. Moller, B. Borchers, R. Wilken, Starke - wichtiges Aditiv in der Papierwirtschaft, in Nachwachsende Rohstoffe fuer die Chemie - 7. Symposium, s 175-203 (2001)
- [23] V. Bojanić, S. Jovanović, I. Tabaković, Hemijska industrija, **52** (1998) 191.
- [24] M.D. Lechner, W. Lazik, **DE 196 54 745A1** (02.07.1998)
- [25] S. Jovanović, K. Jeremić, R. Jovanović, J. Đonlagić, B. Dunjić, J. Serb. Chem. Soc., **62** (1997) 623.
- [26] E. Valenta, H.P. Fink, P. Weigel, J. Ganster, Makromol. Matr. Eng., **286** (2001) 456.
- [27] K. Jeremić, B. Dunjić, J. Đonlagić, S. Jovanović, J. Serb. Chem. Soc., **63** (1998) 753.

- [28] J.A. Ratto, P.J. Stenhouse, R. Farrel, **40** (1999) 6777.
- [29] D.I. Veraest, J.A. Peters, J.G. Batelaan, H. van Bekum, *Carbohydrate Res.* **271** (1995) 101.
- [30] G. Nikolić, *Sinteza, fizičko-hemijska svojstva i struktura kompleksa gvožđa(II) sa oligosaharidima*, Disertacija, Tehnološki fakultet, Leskovac 2001
- [31] A. Guo, I. Javni, Z. Petrović, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77** (2000) 467.
- [32] H. Schafer, *Polyurethane aus Polyolen auf Pflanzenolbasis in Moderne polymere – Gulzower Fachgesprache*, Band 16, s. 87. Kassel, 27|28 November 2000
- [33] K.D. Vorlop, T. Willke, R. Bock, P. Wittlich, *Biotechnologisch hergestellte Polymer – Ausgangsstoffe in Moderne polymere – Gulzower Fachgesprache*, Band 16, s. 68. Kassel, 27|28 November 2000
- [34] E. Blumm, A.J. Owen, *Polymer*, **36** (1995) 4077.
- [35] R. Hagen, *Ein neues Verfahren zur Herstellung von Polymilchsaure in Moderne polymere– Gulzower Fachgesprache*, Band 16, s. 153. Kassel, 27|28 November 2000
- [36] J. Vučetić, V. Veljković, M. Vrvčić, M. Lazić, *Mikrobiološke sintze polisaharida*, Naučna knjiga, Beograd 1995
- [37] J. Klein, M. Kunz, J. Kowalczyk, *Makromol. Chem.*, **191** (1990) 517.
- [38] S. Wick, E.J. Yaacoub, *Macromol. Chem. Phys.*, **201** (2000) 93.
- [39] E.J. Yaacoub, B. Skeries, *Macromol. Chem. Phys.*, **198** (1997) 899.

SUMMARY

POLYMERS BASED ON RENEWABLE RAW MATERIALS

(Review paper)

Slobodan Jovanović, Željko Stojanović, Katarina Jeremić
Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade

The basic raw materials for the chemical industry, which also means for polymer production, are mineral oil and natural gas. Mineral oil and natural gas resources are limited so that sooner or later they will be consumed. For this reason alternative, renewable raw materials for the chemical industry have become the object of intensive investigation all over the world. Some of the results of these investigations concerning renewable raw materials for the production of polymer materials are presented in this paper.

Key words: Polymer materials •
Renewable raw materials •
Ključne reči: Polimeri • Obnovljive
sirovine •