

XI. Makromolekuláris anyagok

A makromolekulákat az alapanyagok tulajdonságai, másrészt képződésük módja alapján lehet csoportosítani. Különbséget teszünk továbbá az élővilág által létrehozott természetes makromolekuláris és a humán tevékenység következtében keletkező mesterséges makromolekuláris anyagok, a műanyagok között. A műanyagok lehetnek mesterséges alapanyagból és természetes anyagból készült termékek.

Csoportosítás a képződési mód szerint:

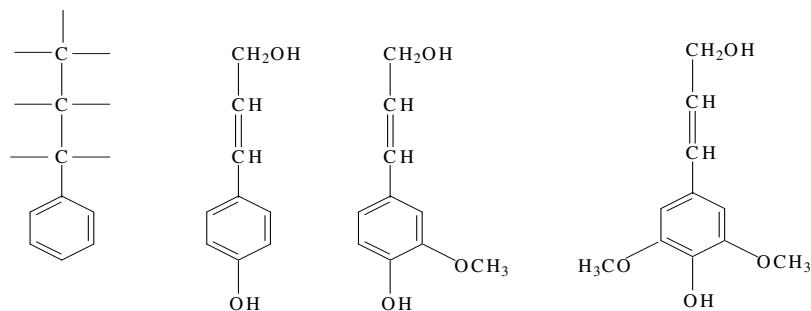
- kondenzációs termékek (természetes anyagok, műanyagok)
- polimerizációs termékek (természetes anyagok, műanyagok)

Természetes alapanyagból készített műanyagok:

- kaucsuk alapú műanyagok (pl. gumi)
- fehérje alapú műanyagok (pl. enyv)
- cellulóz alapú műanyagok (pl. műselyem, celluloid) és
- egyéb természetes eredetű nagymolekulájú alapanyagból készített műanyagok.

A természetes makromolekuláris anyagok közül a legnagyobb mennyiségben előforduló makromolekuláris vegyületek a poliszacharidok (pl. a cellulóz és a keményítő) és a fenil-propán vázat tartalmazó lignin.

A cellulózt és a keményítőt felépítő monomer a D-glükóz molekula. A két anyag természetét tekintve mégis más fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek és a természetben is más szerepet töltenek be. Ez annak köszönhető, hogy a keményítőben a D-glükóz molekulák közötti éterkötés a szomszédos piranóz gyűrűk 1. szénatomjának α -helyzetű glikozidos hidroxilcsoportján és 4. szénatom alkoholos hidroxilcsoportján keresztül H_2O molekula kilépésével jön létre (1-4 éterkötés), amíg cellulózban az 1-4 kötést β -helyzetű glikozidos OH csoport alakítja ki. Ez a sztereokémiai eltérés az oka a polimerszálak különböző elrendeződésének és ezzel magyarázható a fizikai és biológiai tulajdonságok eltérése is. A lignin fenil-propán vázat tartalmazó molekulák polimerizációjával kialakuló makromolekula. Jellegzetes monomerjei a p-kumaralkohol, a koniferil-alkohol és a szinapil-alkohol.



fenil-propánváz

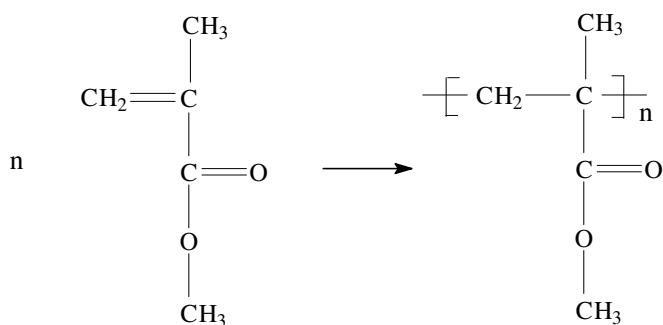
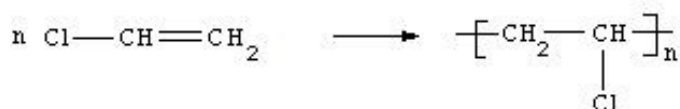
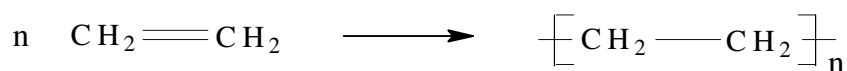
p-kumaralkohol

koniferil-alkohol

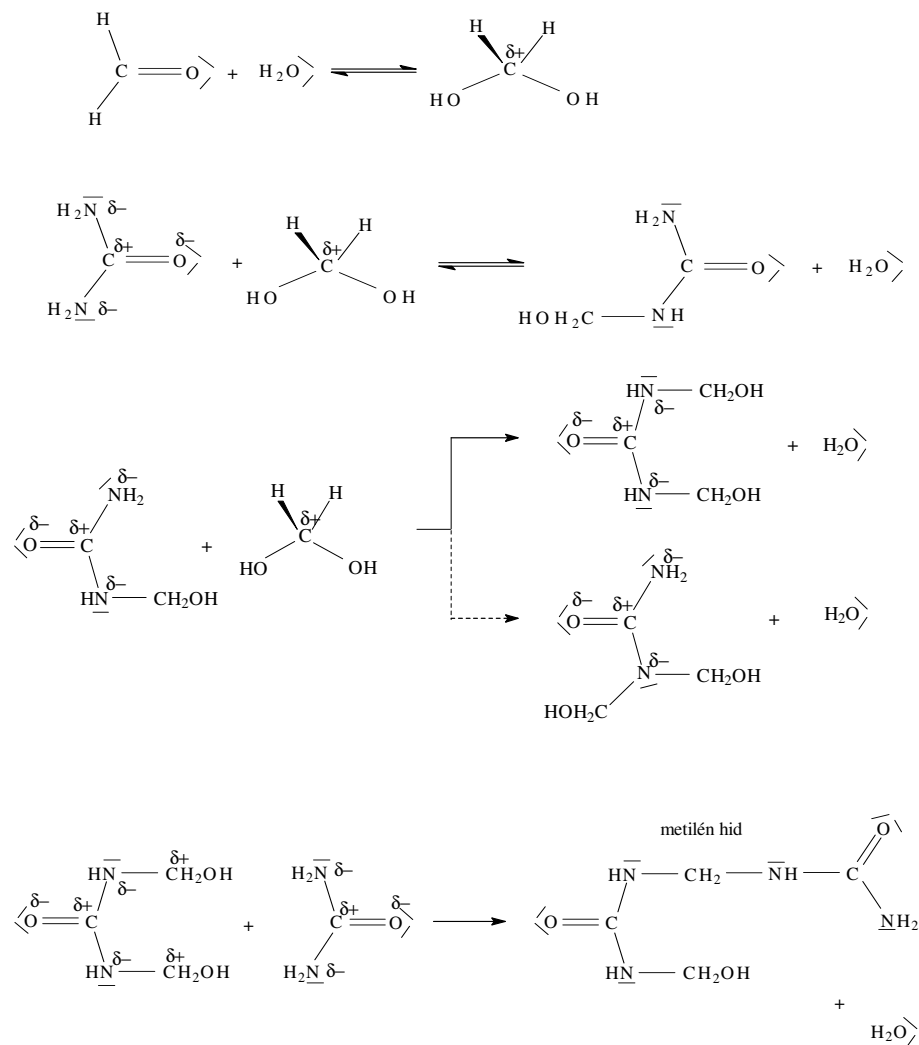
szinapil-alkohol

A lignin aromás gyűrűi miatt képes elnyelni az ultraibolya sugárzást. UV fény hatására az aromás gyűrűkhöz kapcsolódó funkciós csoportok egymással gyökös mechanizmusú oxidáción keresztül kondenzálódnak. Eredményként több aromás gyűrűből álló lokális konjugált elektronrendszerek, mint kémiaiilag megváltozott lignin molekularészek keletkeznek, melyek már képesek elnyelni a látható fény egy részét, ezért sárgulnak-barnulnak meg a fából készült termékek.

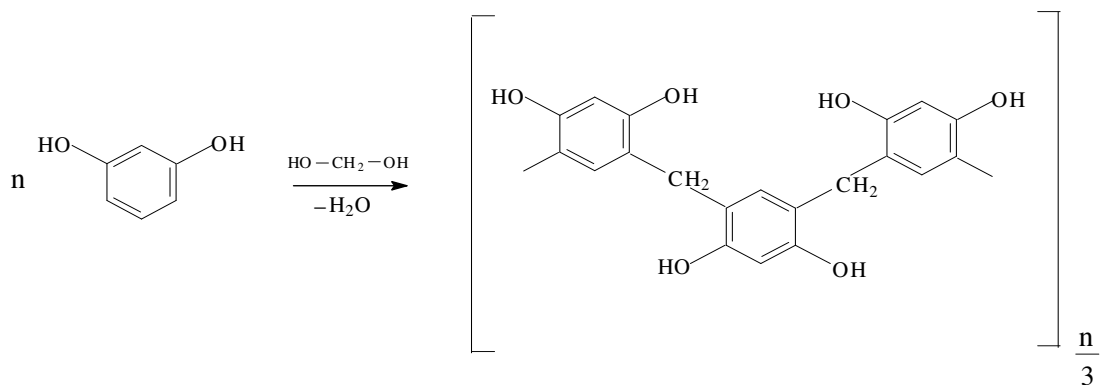
A polimerizációs műanyagok több azonos molekula egyesülésével jönnek létre. A képződött termék az alaplomlekula egész számú többszöröse. Általában láncszerű, lineáris makromolekulák jönnek létre. Ide tartozik a polietilén, amelynek monomere az etilén ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), a poli(vinil-klorid) vagy PVC, amelynek monomere a vinil-klorid ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$), poli(metil-metakrilát) ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$), a plexiüveg anyaga, polisztirol, amelynek monomere a sztírol $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$. A megfelelő termék előállítására céljából a polimerizációt gyorsítókkal, gyökképzőkkel (H_2O_2), a körülmények változtatásával (hő, nyomás, fény) irányítják.



Makromolekulák kondenzációval csak akkor keletkezhetnek, ha a molekulák kondenzációja révén olyan vegyület jön létre, amely a további kondenzációra alkalmas funkciós csoporttal is rendelkezik. A makromolekula képződésének előfeltétele, hogy mindkét kondenzációs reakcióba lépő molekula legalább bifunkciós legyen. Például az aminoplasztok keletkezésekor a két aminocsoporttal rendelkező karbamidmolekula és a két hidroxilcsoporttal rendelkező metándiol molekula (a formaldehid és a víz reakciójának terméke) reagál egymással, így térhálós szerkezetű makromolekula - *aminoplaszt* típusú gyanta- jön létre.



A fenoplasztok fenolból és/vagy homológjaiból és formaldehidből előállított műanyagok. Itt a polimerben a monomereket - a karbamidgyanta keletkezéséhez hasonlóan - metilén-hidak (-CH₂-) kapcsolják össze. Ez a reakció játszódik le akkor is, amikor forgácsolóanyagoknál formaldehidet és fenolt adagolnak a forgácshoz, ekkor a ligninben jelenlévő aromás gyűrűk kapcsolódnak össze a formaldehid segítségével. Az alábbi reakció a rezorcin alapú fenoplaszt bruttó képződési reakcióját mutatja be:



Poliamidok előállításánál dikarbonsavakból és diaminokból vagy amino-karbonsavakból indulnak ki. A makromolekulákban savamid (-CO-NH-) kötések vannak.

Gliptál műanyagok többértékű alkoholok (pl. glicerin) és dikarbonsavak (pl. borostyánkősav, $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) kondenzációjával jönnek létre. Az egységek észterkötéssel ($-\text{CO-O-C}-$) kapcsolódnak egymáshoz.

Kísérlet: A faanyag szénhidrát tartalmának hidrolízise

200 cm³-es gömblombikban 1,5 g fűrészport elegyítünk 14 cm³ 70 %-os kénsavval, majd 100 cm³ vizet öntünk a keverékhez, hűtőcsővel látjuk el a lombikot és 15 percig forraljuk. Az oldatot szűrjük, a szűrletet porított CaCO_3 -tal semlegesítjük (amíg gázfejlődést tapasztalunk), majd a keletkezett CaSO_4 -csapadékot szűrővel eltávolítjuk. A szűrleten végezzük el a Fehling-próbát!

Kísérlet: Keményítő bontása

200 cm³-es gömblombikban 5 cm³ 70 %-os kénsavat és 100 cm³ vizet öntünk, majd forrássig melegítjük. Ezután lassan hozzáöntünk 20 g keményítőből készült keményítő-szuszenziót. Hűtőcsővel látjuk el a lombikot és 45 percig forraljuk. Ezután az oldatot szűrjük, a szűrletet porított CaCO_3 -tal semlegesítjük (amíg gázfejlődés tapasztalható), majd a keletkezett CaSO_4 csapadékot újabb szűrővel eltávolítjuk. A szűrleten végezzük el a Fehling-próbát!

Kísérlet: Lignin színreakciója

Az anilin ligninnel sárga színreakciót ad. Cseppentsünk egy-egy csepp anilines oldatot fára, újság- és szűrőpapírra!

Magyarázat: Az egyik ligninmonomer, a p-kumaralkohol ($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH}$), könnyen át tud alakulni oxidációval fahéjaldehiddé ($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-CHO}$) a lignin perifériás helyein. Ennek formilcsoportja képes az anilinnel színes kondenzációs terméket létrehozni.

Kísérlet: Gumi oxidálása

Benzinben oldjunk fel egy kis darab gumit és öntsünk hozzá kálium-permanganátot. Figyeljük meg a változást, magyarázzuk meg a jelenséget!

Kísérlet: Karbamidgyanta előállítása

3 g karbamidhoz adjunk 8 cm³ tömény formalin oldatot és 1 cm³ 2,5 %-os sósav oldatot. A folyadék teljesen átlátszó lesz, de rövidesen fehér anyag válik ki belőle, közben erősen felmelegszik.

A reakcióban nagy molekulatömegű térhálós műanyaggá alakult át a karbamid és formaldehid.

A reakció azt is mutatja, hogy a polikondenzáció exoterm folyamat.

Kísérlet: Műanyagok azonosítása lángban

- A *polisztirol* kormozó lánggal ég, lángjának színe sárga, füstjének édeskés jellegzetes szaga van.

- A *PVC* lángban rögtön megpuhul, jellegzetes maró füst jön létre, lángjának színe sárga, a szélein zöld. A nedves lakmuspapírt füstje vörösre színezi. Miért?

- A *polietilén* hő hatására meglágyul, majd meggyullad, a lángból kivett anyag tovább ég. A láng hegye kék, az alsó része sárga. Rövid égés után a megolvadt anyag lecsepeg, közben jellegzetes szagot érzünk.

- A *poliamid* szálon egy kis habzó gömbcsepp jelenik meg. A lángból kivett minta elalszik. Ha megszagoljuk, akkor az égett haj vagy szaru szagára emlékeztet.

- A *plexiüveg* ég, ha a lángból kivesszük és apró szikrákat figyelhetünk meg égése közben. Füstje nincs. Égése közben kellemes, édeskés szagot észlelünk, ez a monomerének a szaga.

6. mérés: Cserzőanyagok vizsgálata

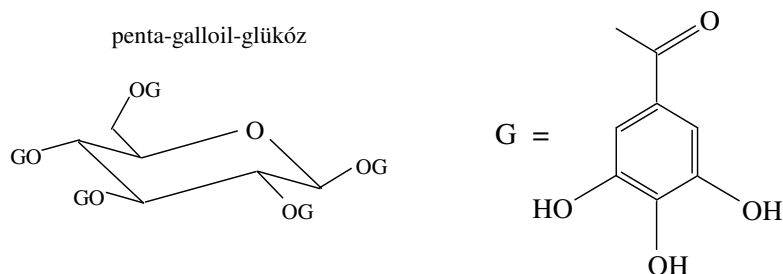
A cserzőanyagok olyan növényi fenolos vegyületek (polifenolok), amelyek fehérjékkel vizes közegben csapadékot képeznek. Közös tulajdonságukra, cserző és adsztringens (összehúzó) hatásukra utal elnevezésük is. (Bőrcserzésre több ezer év óta használatosak). Hatásukra az élő szervezetek nyálkahártyái is összehúzódnak, így csökkentik a váladékszekréciót, de növelhetik a hámregenerációt is (gyógyhatások). Gyakran tanninoknak is nevezik őket.

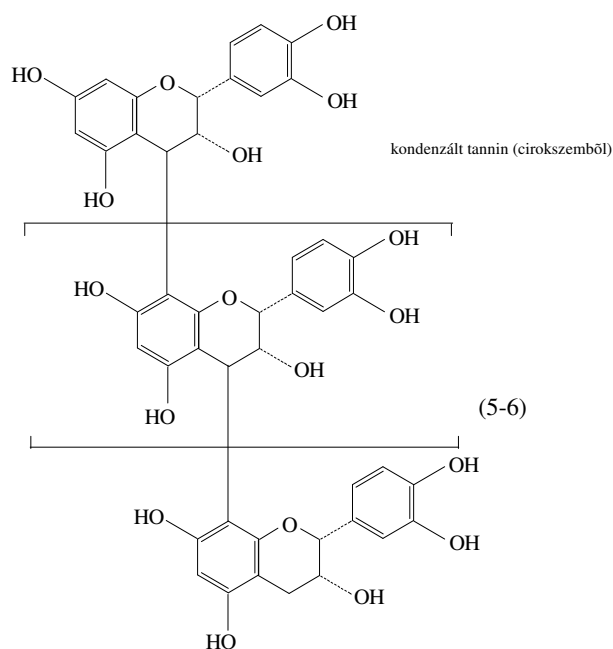
A növényi sejtekben a cserzőanyag-vegyületek a fehérjéktől és a citoplazma enzimektől elkülönítetten található. A növény, illetve a sejt károsodása esetén a tanninok felszabadulnak, a fehérjéket kicsapják.

A termésekben elsősorban éretlen állapotban jelentős a glikozid jellegű cserzőanyagok mennyisége. Ez az érés során fokozatosan csökken, de sok esetben más anyagokhoz kapcsolódva is csökken a cserzőanyagok hatása.

Különösen elterjedtek a Fagaceae, Polygonaceae és Rosaceae családokban, de kisebb-nagyobb mennyiségben minden növényben található valamilyen polifenol.

Kémiaiilag nem egységes vegyületek, felépítésük és tulajdonságaik alapján két csoportra oszthatók: (1) észterszerű vegyületek, melyek hidrolízissel elbonthatók (felső képlet) és (2) kondenzált tanninok, melyeknek alkotó gyökeik szén-szén kötések kapcsolják össze (alsó képlet):





Az első csoport tagjai a galluszsav származékai. A második csoport tagjai igen sokfélék lehetnek, legismertebbek a katechinek. A katechin maga gyenge cserzőanyag, azonban kondenzációs származékai már tipikus cserzőanyagok. Nagy mennyiségben található pl. a trópusi Acacia-fajokban. Oxidációs származékai a flobafének, melyek színes gesztű fák fatestében és gyakran a kérgében fordulnak elő. Védik, konzerválják a faanyagokat. Azok a fajok, amelyekben a cserzőanyag-tartalom alacsony, fokozottan ki vannak téve a lombkárosodásnak (rovarok és kórokozók támadásának). A különböző növények és azok részei között jelentős eltérés van cserzőanyag-tartalom tekintetében. A lomblevelekben például az asszimiláció intenzitásának változásával arányosan alakul a cserzőanyag-tartalom.

A cserzőanyagok többsége a sok hidroxilcsoportnak köszönhetően hidrofil karakterű, így többnyire poláris oldószerekkel kivonhatók.

A két fő cserzőanyag-csoportba tartozó vegyületek elválasztására iránymutató, de nem specifikus a vas(III)-sókkal kapott reakció, ugyanis a gallotannin-származékok általában kék, a katechin-származékok pedig zöld színeződést mutatnak. A módszer nem specifikus, mivel a jelenlévő fenolos OH-t tartalmazó vegyületek is színeződést válthatnak ki. A két csoportba tartozó vegyületeket a *sósavas formalin* reakcióval tudjuk elválasztani. A megkülönböztetés alapja az, hogy a galluszsav-származékok nem adnak csapadékot a reagenssel, a katechin-típusú vegyületek azonban igen. A csapadékkiválást nem eredményező oldat szűrlete Fe(III)-sósav hatására ibolya vagy kék színű lesz.

A mérés elve

A módszer azon alapszik, hogy a cserzőanyagok indigókármin katalizátor jelenlétében kálium-permanganáttal oxidálhatók. A titrálásnál a festék egyben az indikátor szerepét is betölti.

A mérés menete

A 100 cm³-es mérőlombikban lévő csersavas mintát deszt. vízzel jelre töltjük és homogenizáljuk. 25,00 cm³-t pipetázunk a mintából egy 1000 cm³-es Erlenmeyer lombikba. Szintén pipettával hozzáadunk 10,00 cm³ indigókármin, mérőhengerrel pedig 800 cm³ csapvizet öntünk hozzá. Üvegbottal történő állandó keverés közben 0,008 mol/dm³ kálium-permanganáttal megtitráljuk. A titrálás alatt a kék szín zöldön át aranysárgába csap át. A fogyás: **a** (cm³).

A fentiekhez hasonló módon, csak cserzőanyag nélkül meghatározzuk az un. indigószámot. Ez alatt azt a cm³-ekben kifejezett 0,008 mol/dm³ kálium-permanganát mennyiséget értjük, amely 10,00 cm³ indigókármin titrálására fogy [**b** (cm³)]. Az első és második titrálás különbsége megfelel a cserzőanyagok oxidálásához felhasználódott kálium-permanganát mennyiségével.

$$\text{tannin koncentrációja} = (a - \underline{b}) * c_{\text{KMnO}_4} * 5 * 0,04157 * 100 / 25,00 \quad (\text{g}/100 \text{ cm}^3)$$

Ahol:

a – minta esetében fogyott KMnO₄ (cm³)

b – az indigókárminra fogyott KMnO₄ (indigószám) (cm³)

b – az indigókárminra fogyott KMnO₄ fogyások átlaga (cm³)

c_{KMnO₄} - a KMnO₄ koncentrációja (mol/dm³)

1. Mind **a**, mind **b** esetében három párhuzamos mérést kell végezni. Meghatározandó a tannin koncentrációjának az átlaga és a mérés szórása a három párhuzamos mérésből.