

Biopolymeren in de klas

Drie experimenten voor de derde graad

Wanneer gesproken wordt over *biopolymeren* kan verwarring optreden: er kunnen nl. verschillende soorten onderscheiden worden. Er bestaan polymeren waarbij vertrokken wordt van natuurlijke grondstoffen, maar die niet biologisch afbreekbaar zijn. Een gekend voorbeeld is ge vulkaniseerde rubber. Anderzijds zijn er polymeren die kunstmatig gesynthetiseerd worden en die wel biologisch afbreekbaar zijn, bijvoorbeeld PVA – polyvinylalcohol. Het is daarom goed even een onderscheid te maken tussen de verschillende polymeren. We gebruiken volgende 2 criteria:

- "Vertrekken we van natuurlijke of gesynthetiseerde grondstoffen?"
- "Is het afgewerkt product biologisch afbreekbaar of niet?"

Onderstaand schema geeft een overzicht en van elke soort een voorbeeld:

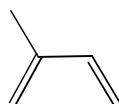
	Synthetische grondstof	Natuurlijke grondstof
Afbreekbaar	Polyvinylalcohol (PVA)	Proteïnen Polysachariden
Niet afbreekbaar	Polyvinylchloride (PVC) Polypropeen (PP)	Gevulkaniseerde rubber

In deze tekst behandelen we polymeren waarbij we vertrekken van natuurlijke grondstoffen en het eindproduct biologisch afbreekbaar is (de "echte" biopolymeren). We stellen drie experimenten voor waarbij dergelijke polymeren in de klas kunnen bereid worden en waarbij **een verband gelegd wordt tussen de eigenschappen en de moleculaire structuur van de verbindingen**. De materialen zijn gemakkelijk verkrijgbaar en goedkoop. Omdat zowel de grondstoffen als de gevormde polymeren biologisch afbreekbaar zijn, is ook de afvalproblematiek bij deze experimenten minimaal.

De drie experimenten gaan over:

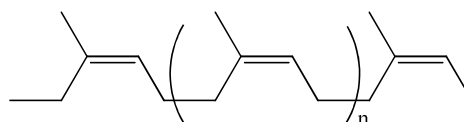
- Biologische hydrogels – gelatine en alginaat
- Een biologische film – zetmeel met of zonder weekmaker
- Een wateroplosbaar hars – polyester uit glycerol en citroenzuur

Natuurlijk rubber is een polymeer dat voorkomt als een emulsie in het sap van een aantal plantensoorten (dit sap is bekend als latex), zoals bv. de Braziliaanse rubberboom (*Hevea brasiliensis*). De naam komt van het Engelstalige werkwoord voor wrijven (*to rub*). Het is een polymeer van isopreen (2-methylbutaan – 1,3 diene), met in elke eenheid een *cis* geometrie voor de dubbele binding. Een natuurlijke rubbermolecule bevat gemiddeld ongeveer 5000 isopreen-eenheden. De biologische functie van de latex is om bij beschadiging de boom te beschermen door de vorming van een verband dat de wonde bedekt.



isopreen

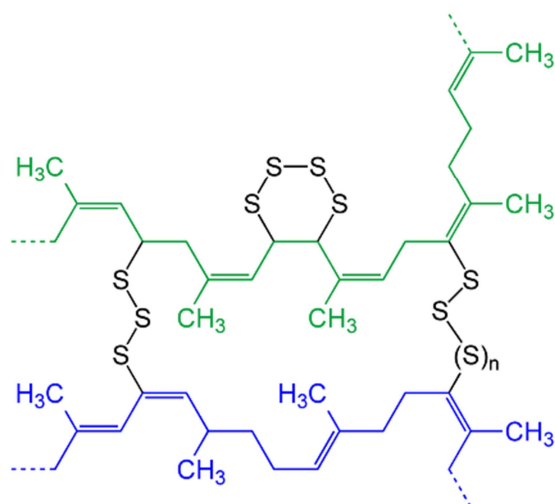
(2-methylbutaan- 1,3 diene)



natuurlijk rubber

(Z)-poly(2-methylbutaan – 1,3 diene)

Bij vulkaniseren worden dwarsverbindingen gemaakt tussen de verschillende monomeerketens. Dit gebeurt door het toevoegen van zwavel (zie figuur 1). Door de dwarsverbindingen wordt het vloeibare latex stijver en kan het o.a. gebruikt worden in autobanden.



Figuur 1: dwarsverbindingen (crosslinks) met zwavel in polyisopreen

Biologische hydrogels – gelatine en alginaat

Hydrogels zijn driedimensionele netwerkstructuren, gevormd uit synthetische en/of natuurlijke polymeren die grote hoeveelheden water kunnen absorberen en vasthouden (deze hoeveelheid varieert van 10-20% (een arbitraire ondergrens) tot enkele duizend keer hun droge massa). Wanneer dit gebeurt lossen de hydrogels zelf niet op en ze behouden hun driedimensionale structuur dankzij fysische of chemische dwarsverbindingen (zgn. crosslinks - krachten zoals ionaire interacties, waterstofbruggen, ...enz.) tussen de polymeerketens. Water kan in de structuur vastgehouden worden door de aanwezigheid van hydrofiele groepen in het polymeernetwerk. Bij contact met water zijn het deze groepen die het eerst gehydrateerd worden. Hierdoor zwelt het netwerk en wordt nog meer water geabsorbeerd. De crosslinks tussen de polymeerketens werken verder zwellen tegen en na verloop van tijd wordt een "evenwicht-zwel-niveau " bereikt. In deze situatie is een deel van het water gebonden aan het netwerk via fysische interacties, een ander deel wordt "vrij water" genoemd. Dit bevindt zich in holtes in het polymeernetwerk.

Biodegradeerbare hydrogels bevatten "labiele" bindingen in de polymeerketens en/of de crosslinks die door micro-organismen in het milieu kunnen afgebroken worden tot stoffen zoals water, CO₂ en biomassa (dit gebeurt dus zonder toevoegen van additieven). De reacties hangen af van de aard van de hydrogel en de omgeving. In het lichaam worden deze bindingen gebroken door middel van enzymen. In de meeste gevallen gaat het over hydrolyse reacties. De meeste hydrogels zijn biocompatibel, waarmee wordt bedoeld dat ze geen negatieve effecten veroorzaken wanneer ze in contact komen met het menselijk lichaam.

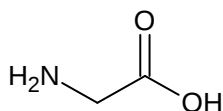
Hydrogels worden o.a. gebruikt als 'superabsorber' in luiers of als materiaal voor contactlenzen. Tegenwoordig winnen ze eveneens aan populariteit in de geneeskunde. Hydrogels kunnen namelijk gebruikt worden voor het gecontroleerd afgeven van medicijnen in het lichaam of als "tissue engineering"-matrix voor het herstellen en regenereren van weefsels en organen. Momenteel onderzoekt men of een mengsel van gelatine en alginaat kan gebruikt worden bij wondverzorging: de polymeren worden gebruikt in het materiaal van bv. pleisters. Wanneer deze aangebracht worden op een wonde wordt het wondvocht opgenomen door de hydrogel. In

de polymeermatrix aanwezige antiseptische middelen zorgen er voor dat het wondvocht gesteriliseerd wordt, teneinde infecties te voorkomen.

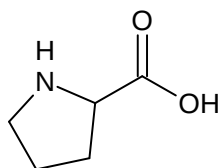
De hydrogels die in dit practicum worden behandeld zijn gelatine en alginaat.

Gelatine is een natuurlijke gelvormer. Het wordt verkregen door hydrolyse van collageen, een eiwit aanwezig in het bindweefsel van verschillende diersoorten zoals rund, varken, vis en gevogelte. Gelatine is een eiwit (of proteïne), voornamelijk opgebouwd uit de aminozuren glycine, proline en hydroxyproline. Het komt voor als een helix, opgebouwd uit drie strengen. Wanneer gelatine in (heet) water wordt gebracht neemt het water op en wordt de helixstructuur doorbroken doordat sommige interacties die verantwoordelijk zijn voor deze structuur worden gebroken: de gel wordt vloeibaar. De polypeptideketens ontrollen en verstrengelen in de oplossing. Bij terug afkoelen worden opnieuw intermoleculaire interacties gevormd, maar nu o.a. ook tussen de verschillende verstrengelde polypeptideketens. Op deze manier ontstaat een uitgebreid gel-netwerk waarin een relatief grote hoeveelheid water kan worden opgenomen.

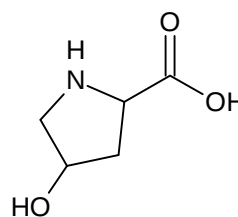
Gelatine bestaat uit drie verstrengelde polypeptideketens, die bestaan uit herhalingen van een aminozuurmotief: glycine-X-Y. Hierbij is het aminozuur op de X-positie meestal proline en op de Y-positie meestal hydroxyproline. Ook andere aminozuren kunnen voorkomen.



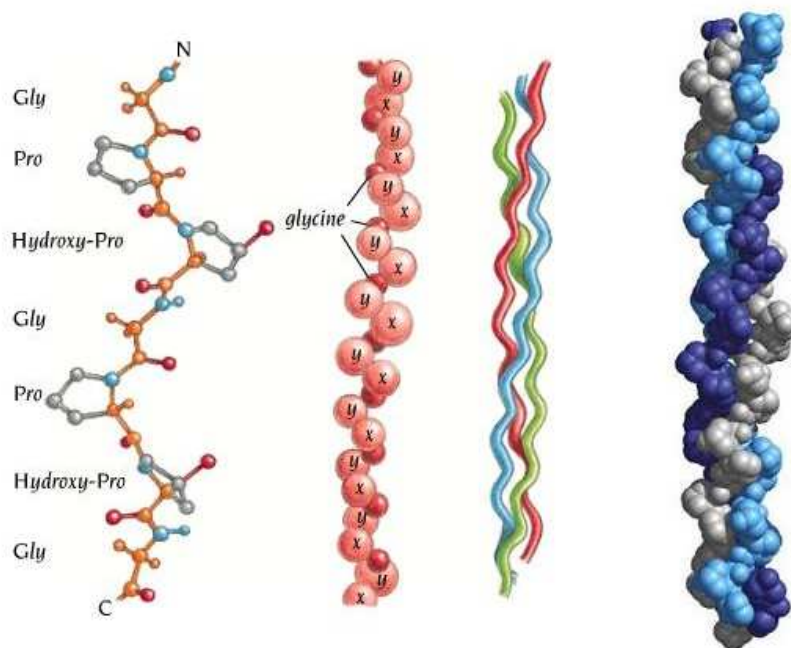
glycine



proline



hydroxyproline

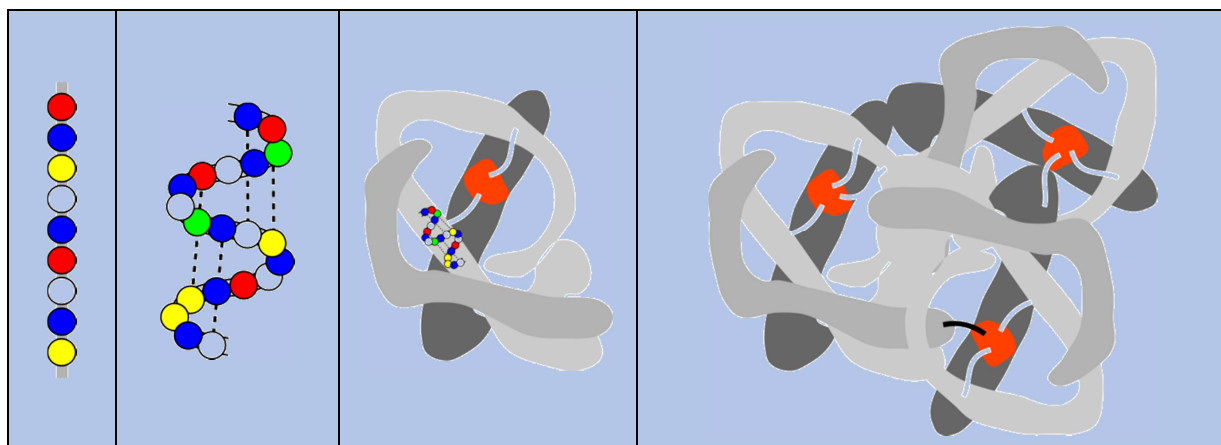


1

Figuur 2: Gelatine bestaat uit drie verstrengelde polypeptideketens

De structuur van proteïnen.

De structuur van biologische macromoleculen zoals proteïnen, wordt bepaald door de oriëntatie van de covalente bindingen rond elk atoom én door de niet-covalente inter- en intramoleculaire interacties tussen atoomgroepen of functionele groepen. Dergelijke structuren worden dan ook beschreven in verschillende stappen (zie onderstaande figuur)



¹<http://bifi.es/~jsancho/estructuramacromoleculas/5Proteinasfibrosas/5protfibrosas.htm>

(a)	(b)	(c)	(d)
-----	-----	-----	-----

De verschillende niveaus van een proteïnestructuur ten gevolge van intra- en intermoleculaire interacties

- De primaire structuur wordt bepaald door de volgorde van de aminozuren
- De secundaire structuur (hier : α -helix) wordt gestabiliseerd door H-brugvorming tussen opeenvolgende aminozuren.
- De tertiaire structuur wordt bepaald door verdere interacties met de rest van de peptideketen (H-brugvorming, zoutvorming, disulfidevorming) en doordat de hydrofobe R-groepen naar het binnenste van de structuur neigen (weg van het omringend waterig medium) waarbij de ionaire groepen aan de buitenkant (waterig medium) komen te zitten.
- De quaternaire structuur is een aggregatie van twee of meer dergelijke tertiaire structuren.

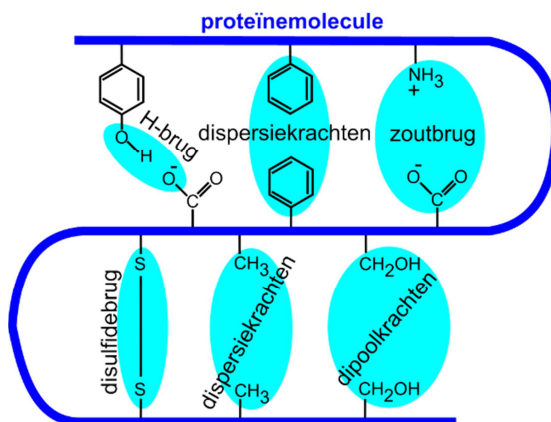
De zogenaamde **primaire structuur** (a) van bijv. proteïnen heeft betrekking op de volgorde van de α -aminozuurresten in de peptideketen. In deze primaire structuur wordt de relatieve positie van de opeenvolgende atomen of atoomgroepen bepaald door het aantal elektronenparen rond elk atoom (zie bv. VSEPR of hybridisatie).

De **secundaire structuur** (b) heeft betrekking op de uiterlijke vorm van een volledige polypeptideketen. Deze vorm wordt bepaald door intermoleculaire interacties. Veel proteïnen komen voor in een helixvorm als gevolg van H-brugvorming tussen verschillende elkaar opeenvolgende aminozuurresten in de peptideketen. Andere komen voor in (geplooid) bladvormige toestand, waarbij in elk (fictief) blad meerdere peptiden via H-bruggen aan elkaar kunnen gebonden zijn. De interne H-brugvorming tussen bepaalde atomen in opeenvolgende aminozuurresten van een proteïnehelix (secundaire structuur) is zwak ($2-7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) en in contact met water kan verwacht worden dat deze H-bruggen verbroken worden

(omdat de H-brugvorming met H_2O sterker is). Dit zou als gevolg hebben dat de helixvorm wordt opengebroken en het proteïne in water een eerder willekeurige vorm zou aannemen. De vaststelling dat dit niet zo is en dat de helixvormige keten uiteindelijk zichzelf omstrengelt tot een bepaalde bochtige vorm (tertiaire structuur) is te wijten aan bijkomende interacties, ook met de omgeving.

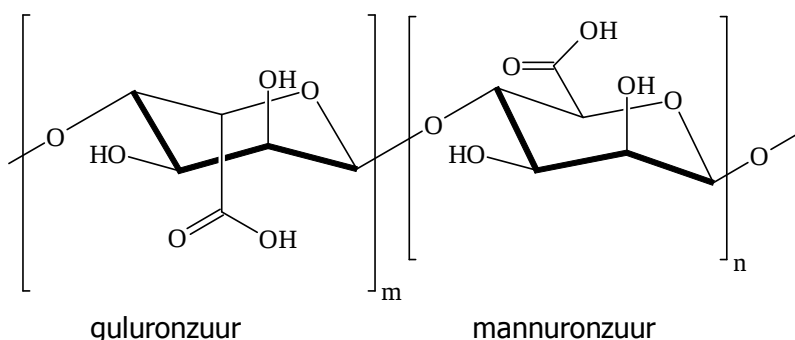
De **tertiaire structuur** (c) van proteïnen is het gevolg van:

- londondispersiekrachten
- H-brugvorming ($\text{RR}'\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C}-\text{RR}''$)
- zoutvorming tussen basische en zure groepen ($\text{R}-\text{NH}_3^+ \cdots \text{OOC}-\text{R}'$; $40-200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)
- disulfidebrugvorming tussen aminozuurentiteiten ($2\text{RSH} \rightarrow \text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$), (covalent!)dipool-dipoolinteracties
- het feit dat de hydrofobe R-groepen de neiging hebben zich naar het binnenste van de structuur terug te trekken (weg van het omringend waterig medium), terwijl de ionaire groepen naar de buitenkant en in contact met het waterig medium komen te zitten.



Sommige (niet alle) proteïnen vertonen daarbovenop zelfs een **quaternaire structuur** (d) waarbij twee of meer opgevouwen ketens (bijv. bij hemoglobine: 4) samen aggregeren.

Alginaat is in tegenstelling tot gelatine geen polypeptide, maar een polysacharide. Het wordt gewonnen uit zeewier en heeft als hoofdbestanddeel alginezuur, een polysacharide opgebouwd uit de suikers mannuronzuur en guluronzuur (zie figuur 3). De suikers komen voor in –MMMM-, -GGGG- en –MGMG- blokken.



Figuur 3: alginezuur is een copolymeer, opgebouwd uit de suikers mannuronzuur en guluronzuur.

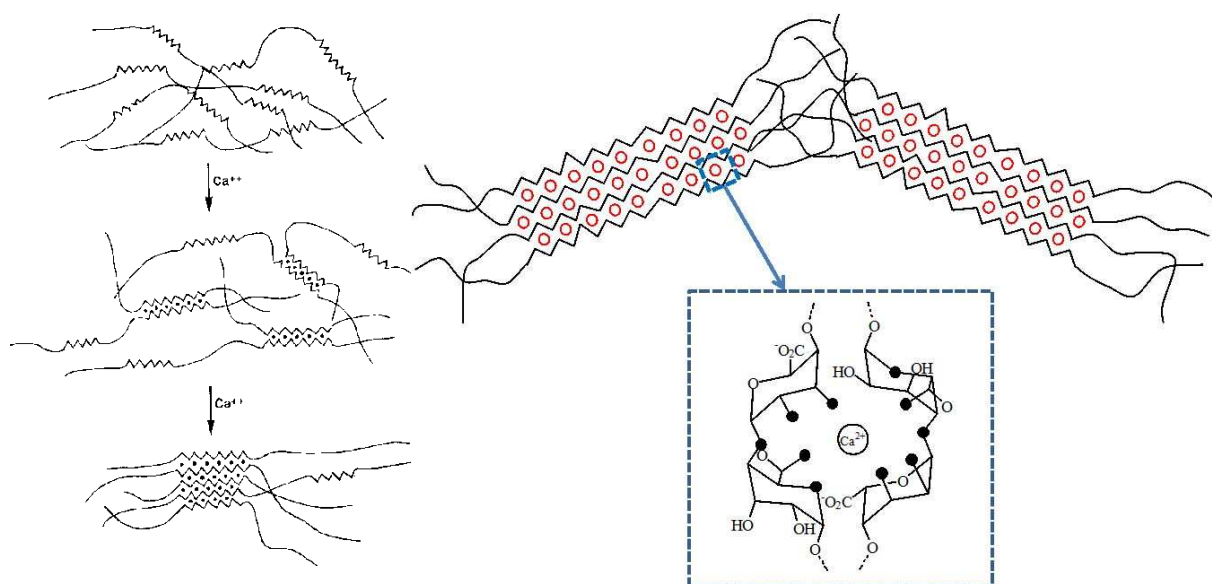
Om een stabiel, wateroplosbaar en bruikbaar alginaat te verkrijgen wordt alginezuur omgezet in commercieel bruikbare alginaten. In de voedingsmiddelenindustrie wordt alginaat o.a. als geleer- en verdikkingsmiddel gebruikt (E nummers E 400 –E 405)². De verhoudingen tussen de –MMMM-, -GGGG- en –MGMG- blokken en de relatieve posities verschillen naargelang de alginaatsoort en bepalen de kwaliteit van de gel³.

Wanneer natriumalginaat (Na^+ alginaat⁻) in water wordt opgelost ontstaat na afkoeling (het oplossen gaat beter bij hogere temperatuur) geen gel zoals bij gelatine. Dit komt doordat de verschillende alginaat-ketens onder deze omstandigheden als losse strengen aanwezig zijn. Wanneer aan de alginaatoplossing twee- of meerwaardige kationen, bv. Ca^{2+} -ionen, worden toegevoegd verandert de zaak: de calciumionen vormen crosslinks tussen verschillende

²Zie <http://www.food-info.net/nl/e/e400-500.htm>

³“Moleculair koken: bindmiddelen en gelvormers”, Amber Bos, afstudeerproject 2013223, Hogeschool Amsterdam, 2013

alginaatketens en houden deze via ionaire interacties samen. Hierdoor wordt het alginaat wateronoplosbaar en ontstaat een gel (ionotrope gel).



Figuur 4: het egg-box model beschrijft de interacties tussen alginaatketens in aanwezigheid van calciumionen.

Omdat de calciumionen die de polysacharide ketens samenhouden zich bevinden in holtes tussen twee strengen, noemt men het model dat de alginaatgel beschrijft het “eierdoosmodel” (figuur 4: egg-box model)⁴. De ontstane gel is een reversibele, fysische gel: het netwerk kan verbroken worden wanneer een overmaat een Na^+ ionen wordt toegevoegd: de natriumionen verdringen de Ca^{2+} -ionen, de fysische interacties tussen de alginaatstrengen worden verbroken en het alginaat wordt opnieuw wateroplosbaar (de gel vervloeit – dit kan wel enige tijd duren).

⁴Grant, G. T.; Morris, E. R.; Rees, D. A.; Smith, P. J. C.; Thom, D. *FEBS Lett.* **1973**, 32, 195.; Morris, E. R.; Rees, D. A.; Thom, D.; Boyd, J. *Carbohydr. Res.* **1978**, 66, 145.

Experiment

Benodigdheden

- Gelatine plaatjes / poeder (supermarkt)
- Alginaat poeder (eenwaardig metaalion, bv. Na^+) (apotheek, firma chemische producten, knutselzaken)
- 3 bekeerglazen (150 mL)
- Verwarmplaat of bunsenbrander
- CaCl_2 oplossing (2 g/100 mL water)
- potje/recipiënt om gelatine in te gieten
- spuitje, plastieken pipet
- Verzadigde NaCl oplossing

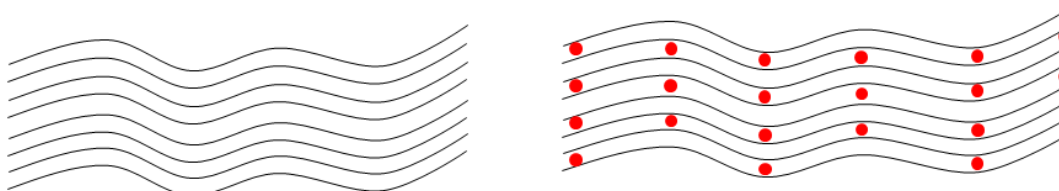
Werkwijze

- . Maak in één van de bekervaten een 10% gelatine oplossing (5 g gelatine in 50 mL water). Als je werkt met blaadjes, scheur/knip deze eerst in kleine stukjes. Verwarm tot maximum 75°C tot alle gelatine is opgelost.
- . Giet de gelatine-oplossing in een recipiënt en laat afkoelen. Wat stel je vast? Hoe kun je dit verklaren? Wat denk je dat zal gebeuren als je de gelatine opnieuw opwarmt? Je kunt je hypothese controleren.
- . Maak in de andere beker een 1% alginaat oplossing (0,5 g in 50 mL) en verwarm opnieuw tot alles is opgelost. Dit kan enige tijd duren. Zorg er voor dat de temperatuur niet hoger wordt dan 75°C . (Omdat het oplossen van het alginaat wat tijd in beslag kan nemen, kan dit eventueel op voorhand door de leerkracht gemaakt worden). Eventueel kun je een druppel voedingskleurstof toevoegen.
- . Laat de alginaatoplossing afkoelen. Merk je een verschil met het afgekoelde gelatine? Kun je hier iets uit besluiten?
- . Breng ongeveer 30 mL van de waterige oplossing van CaCl_2 in een beker. Zuig een kleine hoeveelheid van de alginaatoplossing op met een spuitje en druppel deze in de CaCl_2 -oplossing. Wat gebeurt er? Zou je hiervoor een verklaring kunnen vinden?
- . Breng enkele druppels/slierten alginaatgel in een geconcentreerde NaCl oplossing. Wat merk je? (het kan enige tijd duren voor een duidelijke waarneming is, dus ondertussen iets anders doen).

Een biologische film – zetmeel met of zonder weekmaker

Bij de synthese van kunststoffen wordt gekeken naar de toepassing waarvoor de stof zal worden gebruikt. Hebben we een afvoerpijp nodig dan kiezen we voor een hard en stevig materiaal. Kleding moet zacht en lekker te dragen zijn en speelgoed is soms hard en soms zacht. Afhankelijk van het gebruik zal men dus een kunststof maken met de juiste materiaaleigenschappen. De eigenschappen van polymeren kunnen op verschillende manieren aangepast worden. In het voorgaande stuk hebben we reeds gezien hoe de vorming van dwarsverbindingen tussen polypeptide en polysacharide ketens kan leiden tot gelvorming.

Weekmakers worden toegevoegd aan polymeren om de kunststoffen elastischer te maken. Het zijn vaak (in vergelijking met de polymeerketens) kleine moleculen die beletten dat polymeerketens netjes naast elkaar gaan liggen. De weekmaker nestelt zich tussen de ketens waardoor de vanderwaalse interacties tussen de ketens worden afgezwakt. Deze glijden gemakkelijker over elkaar, waardoor het materiaal zich meer elastisch gedraagt.



In bovenstaande figuur wordt getoond hoe een weekmaker zich tussen de ketens situeert (we kunnen dit vergelijken met een bord met spaghetti: als we tomatensaus hebben toegevoegd glijden de spaghetti's lieten veel gemakkelijker langs elkaar).

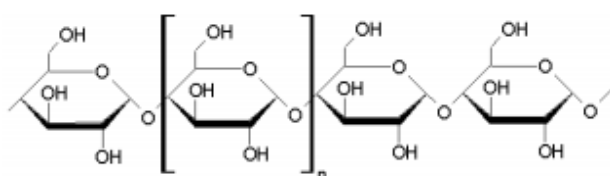
Niet iedere stof kan zomaar als weekmaker aan elk polymeer worden toegevoegd. Een veel gebruikte weekmaker voor PVC is di-(2-ethylhexyl) hexaandioaat. Wanneer het PVC wordt gebruikt voor voedingswaren (bv. in folie om voedsel te verpakken) is het belangrijk dat de gebruikte weekmakers niet oplossen in vettig voedsel omdat dit nadelig kan zijn voor de

gezondheid. Enkele jaren geleden was er in Europa enige heisa betreffende het gebruik van weekmakers in speelgoed, waarna zes ftalaten op de zwarte lijst belandden.⁵

In dit practicum gaan we het effect na van het toevoegen van glycerol als weekmaker aan zetmeel. Zetmeel wordt gebruikt als bindmiddel in voedingswaren, in lijmen en als hulpstof in de papierindustrie. Recent wordt zetmeel ook gebruikt als grondstof voor de productie van zetmeelplastics. Positief hierbij is een relatief lage doorlaatbaarheid voor CO₂ en O₂ en een hoge doorlaatbaarheid voor waterdamp, waardoor het geschikt is voor het bewaren van voedsel. Bovendien is het goed biodegradeerbaar, waardoor het zonder problemen op de composthoop mag belanden.

Zetmeel is een polysaccharide, opgebouwd uit glucose eenheden, met brutoformule (C₆H₁₂O₅)_n en bevat twee verschillende types polymeerketens:

Amylose bestaat uit een lineaire keten van α-glucose eenheden die alle verbonden zijn via een O-brug tussen de C1 van één glucose eenheid en de C4 van een andere.



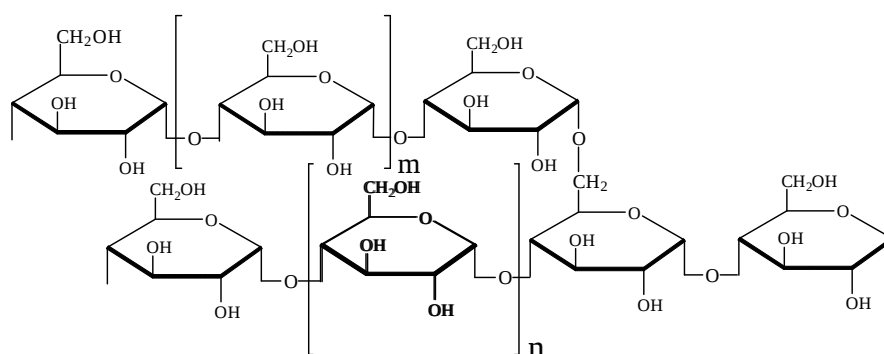
amylose

De C-O-C bindingen (glucosidische bindingen) tussen de verschillende glucose eenheden zijn stabiel in alkalisch milieu maar worden in zuur milieu gebroken. Amylose vormt een helix structuur met de polaire OH-groepen naar buiten gericht, de binnenkant van de helix is apolair.

Amylopectine is een keten van α-glucose eenheden waar, bij 1 op 20 eenheden, het C1 koolstofatoom via een O-brug verbonden is met een C6 koolstofatoom van een andere eenheid.

⁵ <http://www.euronorm.net/content/template2.php?itemID=1071>

Dit zorgt voor een vertakte structuur. De lineaire stukken tussen twee vertakkingen kunnen variëren van 10 tot 60 glucose-eenheden (gemiddeld 22).



amylopectine

Voor verschillende plantensoorten verschilt de verhouding amylose/amylopectine. Dit wordt weergegeven in tabel 1.⁶

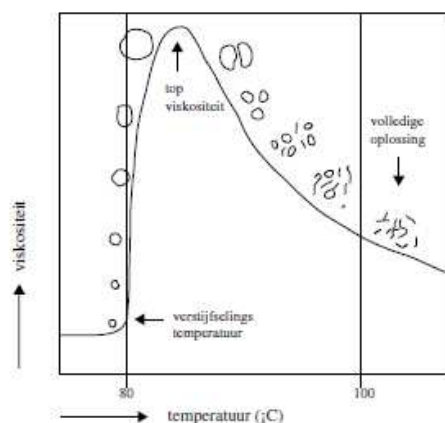
Tabel 1. Verhouding amylose/ amylopectine in een aantal zetmeelbronnen (%)

bron	amylose	amylopectine	amylose/amylopectine
aardappelen	21	79	1/4
maïs	28	72	1/3
tarwe	26	74	1/3
tapioca (cassave)	17	83	1/5
waxy maïs	0	100	

Wanneer zetmeel in koud water gebracht wordt, dan lost dit niet op wegens o.a. waterstofbruggen tussen verschillende ketens: de zetmeelkorrels nemen water op zonder dat de structuur wordt gebroken. Bij verwarming wordt veel meer water opgenomen en breken (door

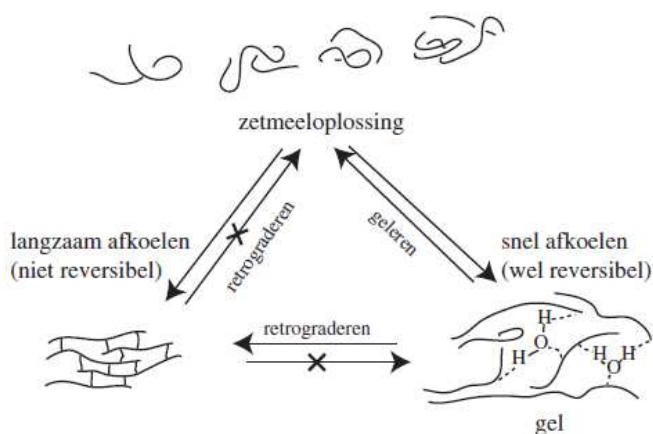
⁶ Chemische feitelijkheden 197, September 2003

zwellen) de waterstofbruggen. Daarna worden ook bindingen in de ketens gebroken waardoor de ketenlengte van de polysacharide afneemt (figuur 4)⁶



Figuur 4: schematische weergave van het zwellen en oplossen van zetmeelkorrels in water

Wanneer een warme zetmeeloplossing afkoelt kristalliseert het zetmeel opnieuw uit. Door de regelmatige en lineaire structuur van amylose kan deze molecule zich parallel plaatsen aan andere amylosemoleculen en worden waterstofbruggen gevormd. Gebeurt het afkoelen langzaam dan ontstaat een zeer ordelijke rangschikking, het gevormde netwerk is zeer sterk en lost niet opnieuw op. Gebeurt het afkoelen snel, dan "bevriezen" de zetmeelketens als het ware in de oplossing, er blijft veel water aanwezig tussen de ketens en er worden slechts weinig waterstofbruggen gevormd. Er ontstaat een flexibele gel die bij verwarming opnieuw kan oplossen⁶.



Figuur 5: schematische weergave van retrograderen en geleren van zetmeel vanuit een oplossing. Een ongestabiliseerde gelei kan uiteindelijk weer retrograderen, maar omgekeerd niet.

Wanneer men een plastic wil bereiden uit zetmeel is het natuurlijk de bedoeling dat een maximaal aantal waterstofbruggen worden gevormd tussen verschillende polysacharideketens. In het experiment worden zetmeel verwarmd en wordt zuur toegevoegd om de zijketens in het amylopectine te breken. Enkel lineaire amyloseketens blijven dan nog over. Glycerol wordt toegevoegd als weekmaker, en zal zich tussen de lange ketens plaatsen en zo de elasticiteit van de film verhogen. Dit is duidelijk merkbaar uit het experiment: het plastic zonder glycerol is broos en erg breekbaar, de film met glycerol is elastisch en buigbaar.

Experiment

Benodigdheden

- Twee bekerglazen van 250mL
- 2 plastic potjes (om de eindproducten in te bewaren, eventueel kan men deze ook uitsmeren op een stuk plastic en zo een folie maken)
- Verwarmplaat of bunsenbrander + draadnet
- Roerstaaf
- Zetmeel (aardappelzetmeel)
- Glycerol
- HCl (0,1 mol/L) of keukenazijn

Werkwijze

- Markeer de maatbekers ("Met glycerol" en "Zonder glycerol")
- Breng in twee maatbekers van 250mL telkens 20g zetmeel.
- Voeg 80 mL water toe en meng goed.
- Voeg in beide maatbekers 3mL zoutzuur (of 5mL keukenazijn) toe.
- Voeg in de maatbeker "Met glycerol" nog 10mL glycerol toe.
- Voor gekleurde plastic voeg je enkele druppels kleurstof toe.
- Verwarm de mengsels op een verwarmplaat onder voortdurend roeren en laat uitkoken.
- Stop met verwarmen op het moment dat er een stevige gel gevormd wordt en bij het koken grote bellen ontstaan (niet volledig droog koken!)
- Breng de mengsels in de plastic potjes.
- Laat de plastic nog een dag drogen aan de lucht, en vergelijk de eigenschappen van de 2 films.

Een water oplosbaar hars – polyester uit glycerol en citroenzuur⁷

Glycix, de biologisch afbreekbare thermohardende kunststof die de wereld gaat veroveren

artikelen

Onderzoekers van de Universiteit van Amsterdam hebben een nieuwe stap gezet in de ontwikkeling van glycix, de enige harde plastic die zowel biologisch als biologisch afbreekbaar is. Alle harde plastic voorwerpen binnenshuis kunnen uit deze kunststof worden gemaakt: behuizingen van computers en telefoons, isolatieschuim, schalen, tafels, lampen.... Dit is een grote stap voorwaarts in het bestrijden van de groeiende berg plastic afval en de plastic soep in de oceanen. Maar kijk uit in de buitenlucht: de plastic lost na verloop van tijd op in water....

Uit persberichten in februari 2014 bleek dat een nieuw wondermateriaal de wereld van de polymeerchemie deed daveren. Uit glycerol en citroenzuur kun je een hard polyester⁸ maken dat pas écht goed biologisch afbreekbaar is. "Binnen een paar jaar is het weg", zo meldden UvA-onderzoekers Albert Alberts en Gadi Rothenberg. Dat het materiaal bestond was al langer bekend, maar tot nu toe was de samenstelling geheim. Recent werden de drie belangrijkste octrooien openbaar en kon worden onthuld dat de nieuwe kunststof een polyester is van een alifatisch polyalcohol en een tricarbonzuur. Lees: glycerol en citroenzuur. Deze uitgangsstoffen zijn niet-giftig en hernieuwbaar, de verestering gaat door onder relatief eenvoudige omstandigheden zonder dat katalysatoren moeten gebruikt worden. Bij de productie wordt water gevormd. Het polyester kan oplossen in water (de tijd hangt af van het aantal

⁷ <http://www.biobasedpress.eu/nl/2014/02/glycix-de-biologisch-afbreekbare-thermohardende-kunststof-die-de-wereld-gaat-veroveren-2/>

⁸ Polyesters uit glycerine en citroenzuur zijn reeds enkele jaren het onderwerp van onderzoek, maar dan eerder in het domein van de geneeskunde, zie bv. [J Biomed Mater Res A](#). 2014 May;102(5):1467-77. doi: 10.1002/jbm.a.34821. Epub 2013 Jun 24 en <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00263938#page-1>

esterfuncties dat wordt gevormd, wat op zijn beurt weer bepaald wordt door de reactieomstandigheden (tijd, temperatuur) en varieert tussen enkele maanden tot een jaar).

De octrooien verraden dat het polyester vooral dient als bindmiddel. Het kan vermengd worden met een hoog percentage glas-, koolstof- of houtvezels, of men kan het als lijm gebruiken in een multiplexplaat. Bij de perslancering in februari werd aan het bestuurscollege van de universiteit van Amsterdam een tafel gebaseerd op het polyester cadeau gedaan.



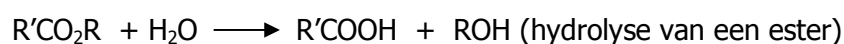
De tafel gemaakt in de Hogeschool van Amsterdam

Die snelle afbreekbaarheid wordt voornamelijk veroorzaakt doordat het polyester langzaam oplost in water (vandaar dat deze tafel bedekt was meteen glazen plaat). De monomeren zijn puur natuur, en dus nauwelijks belastend voor het milieu. Het materiaal is vooral geschikt om binnenshuis te gebruiken.

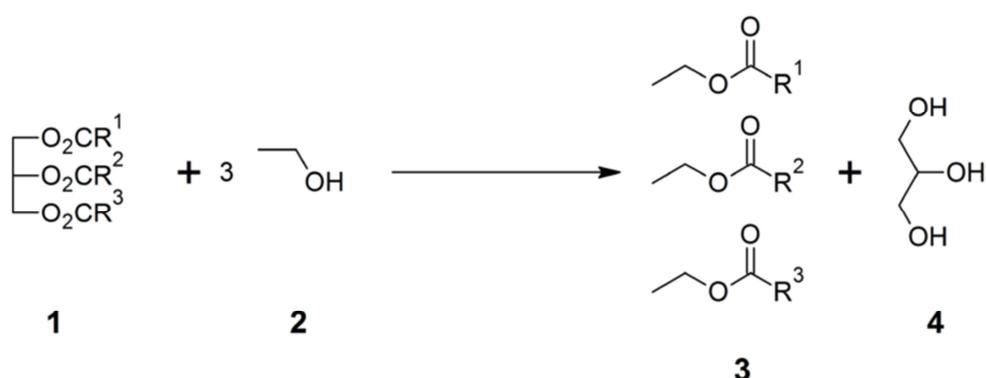
Glycerol of (minder correct) glycerine (IUPAC-naam: propaan-1,2,3-triol) is een organische verbinding met als brutoformule $C_3H_8O_3$. Het is niet giftig en smaakt zoet. Glycerol wordt o.a. gebruikt in medische preparaten (zetpillen, hoestsiroop), in voeding (E422) als weekmaker in kunststoffen en als antivriesmiddel. Het is de eenvoudigste drievoudige alcohol. Glycerol is een visceuze kleurloze vloeistof. Glycerine is doorgaans een mengsel van 80% glycerol en 20% water.

Glycerol kan bereid worden door hydrolyse van plantaardige of dierlijke vetten of oliën (eenvoudige lipiden). Deze lipiden zijn triglyceriden (drievoudige esters) van glycerol met drie moleculen vetzuur. Bij de hydrolyse worden de esterfuncties gebroken en ontstaan glycerol en vetzuur:

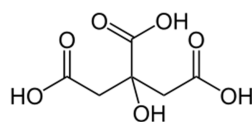
Hydrolyse: in een zuur of basisch milieu



In de industrie gebruikt men bij de bereiding ethanol, waardoor de overeenkomstige ethylesters van de vetzuren ontstaan:



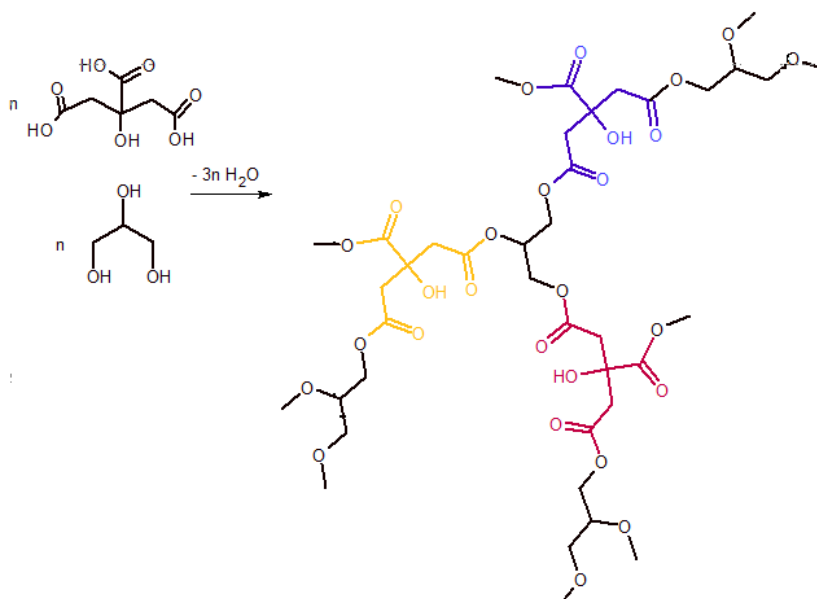
Citroenzuur is een zwak organisch zuur. Het komt o.a. voor in citrusvruchten, maar het is ook aanwezig in levende wezens (citroenzuurcyclus-biochemie). Vroeger werd citroenzuur vooral gewonnen uit citrusvruchten, nu vooral uit suiker met behulp van bepaalde schimmels.



citroenzuur

Uit glycerol en citroenzuur kan via verestering een biopolymeer gemaakt worden dat reversibel afbreekbaar is. Bij de polymerisatie van citroenzuur en glycerol, producten die nagenoeg onschadelijk zijn voor het milieu, komt enkel water vrij. De polymerisatie is een polycondensatie reactie waarbij water vrijkomt.

Gezien citroenzuur een tricarbonzuur is en glycerine een trialcohol, ontstaat na reactie een netwerk dat – afhankelijk van de reactieomstandigheden - een rigide structuur heeft zodat een hard/robuust materiaal verkregen wordt. Het polymeer kan gebruikt worden als hars in een matrix van verschillende materialen: katoen, papier, koolstof, ... Op die manier worden materialen verkregen met uiteenlopende eigenschappen. Algemeen kan gesteld worden dat dergelijke materialen – bestaande uit een matrix samengehouden door het biopolymeer – steviger zijn dan het polymeer of de matrix afzonderlijk. Afhankelijk van de duur van de reactie wordt een structuur verkregen die varieert van een viskeuze gel tot een hard materiaal. Ook de degeneratie hangt af van de reactieomstandigheden: materiaal dat slechts enkele uren in de oven zat zal snel water uit de lucht absorberen en 'plakkerig' gaan aanvoelen. Materiaal dat langer (>12u) in de oven zat zal lange tijd stevig blijven⁹.



Figuur 6: reactie tussen glycerol en citroenzuur leidt tot de vorming van een vernette polyester

⁹Alles hangt natuurlijk ook af van de reactietemperatuur.

Experiment

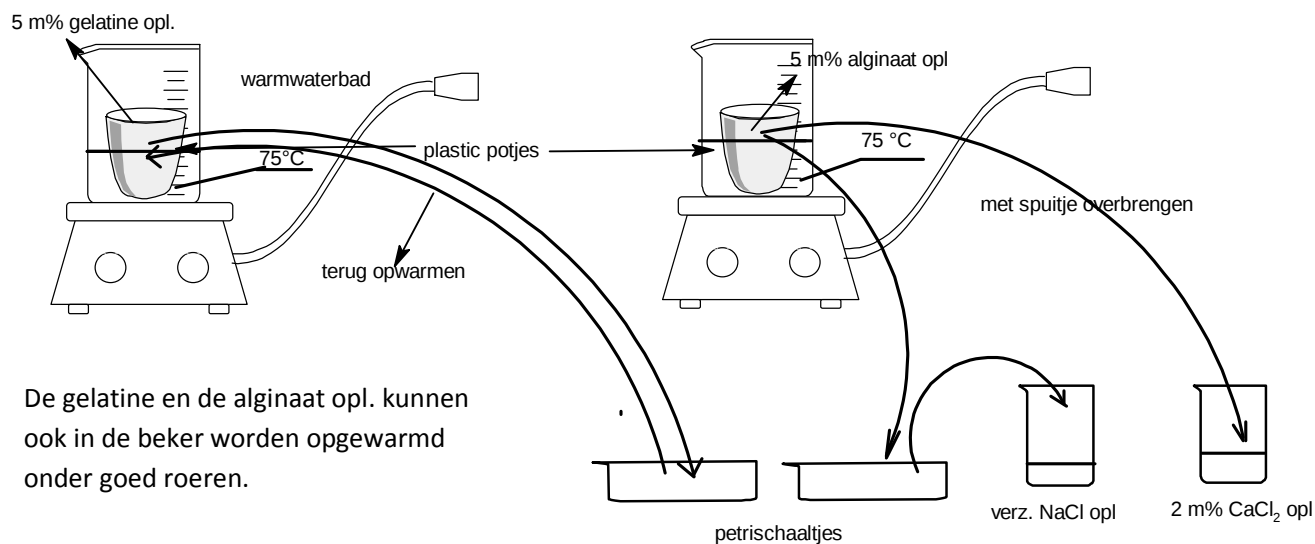
Benodigdheden

- Bekerglas 150mL
- Citroenzuur monohydraat
- Glycerol
- Thermometer
- Roerstaaf
- Silicone bakvorm
- Verwarmplaat

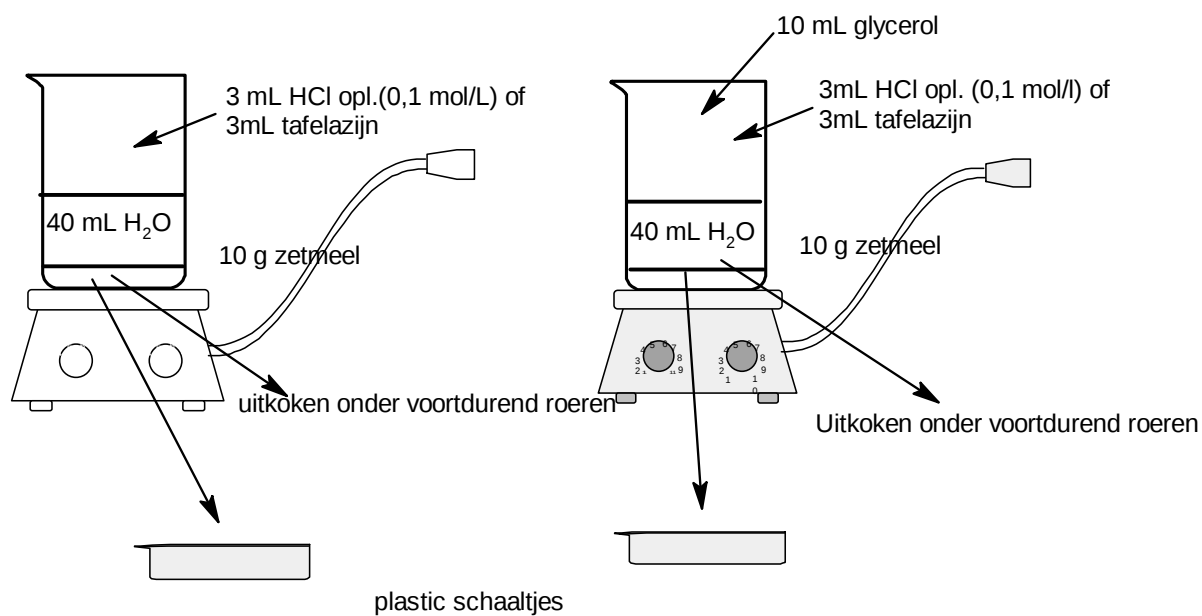
Werkwijze

- Breng 18g citroenzuur en 9g ($\pm$ 7mL) glycerine in het bekerglas
- Warm al roerend op tot 100°C en houd de temperatuur gedurende 10 minuten tussen de 100° en 130°C. Er kunnen eventueel al wat gasbelletjes ontsnappen.
- Breng het vloeibaar polymeer over in de silicone bakvorm en voeg een matrix naar keuze toe (het toevoegen van de matrix is niet verplicht):
 - o Geen matrix voor een eenvoudig polymeer
 - o Papier matrix – voeg enkele laagjes keukenrol of zakdoek toe
 - o Katoen matrix – voeg enkele reepjes verband gaas toe
 - o Koolstof matrix – voeg een koffielepeltje actieve kool toe
- Zet het polymeer in een oven op 180°C en noteer het tijdstip.
- Laat het polymeer tot het einde van het practicum in de oven en noteer achteraf het tijdstip waarop je het uit de oven haalt.
- Vergelijk je polymeer (en de tijd in de oven) met dat van andere studenten.
- Degeneratie: het polymeer is perfect water oplosbaar. Hoe langer het in de oven stond hoe moeilijker oplosbaar en hoe langer het dus duurt vooraleer het volledig oplost.

Gelatine en alginaat



Zetmeel met of zonder weekmaker



Glycerol en citroenzuur

